Année 1962

N° d'ordre : 142

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'**INGÉNIEUR-DOCTEUR**

par

Jacques MENARD

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Docteur du 3e Cycle

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du nickel Raney

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 Octobre 1962

devant la Commission d'Examen :

MM. PRETTRE,	Président
CH. EYRAUD	Membres du Jury
S. J. TEICHNER	
Y. TRAMBOUZE	

Année 1962 N° d'ordre : 142

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'**INGÉNIEUR-DOCTEUR**

par

Jacques MENARD

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Docteur du 3e Cycle

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du nickel Raney

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 Octobre 1962

devant la Commission d'Examen :

MM. PRETTRE,		Président
CH. EYRAUD	}	Membres du Jury
S. J. TEICHNER	}	
Y. TRAMBOUZE	}	

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550013_0028

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD

Doyen

M. GAUTHIER Henri

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD Henri	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

MM.	BOIDIN	Botanique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique Nucléaire
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
	MERLIN	Chimie analytique

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	PHILBERT	Physique Nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	DAVID Louis	Géologie générale
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée

Maîtres de Conférences

Mle	MAITROT	Physique
MM.	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	BERGEON	Physique C.S.U.
	MATHIEU	Mécanique des Fluides (Ecole Centrale)
	LUBET	Physiologie

Maîtres de Conférences Adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A mon Maître M. PRETTRE

Membre correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de LYON

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En hommage respectueux et reconnaissant

A la mémoire de ma mère

A mon père

A mes frères et soeurs

A ma femme et à mon fils

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma bien vive affection

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU NICKEL RANEY

AVANT - PROPOS

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été poursuivies dans les laboratoires de l'Institut de Recherches sur la Catalyse du Centre National de la Recherche Scientifique à Villeurbanne dirigé par Monsieur le Professeur PRETTRE. Qu'il nous permette de lui exprimer notre gratitude pour l'aide qu'il nous a apportée et la confiance qu'il nous a témoignée.

Que Monsieur TRAMBOUZE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique trouve ici les remerciements et le témoignage de notre reconnaissance pour ses directives, ses critiques et la compréhension qu'il nous a toujours apportée.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Nous sommes heureux de dire notre reconnaissance à la Direction Générale de la Société et à la Direction des Services Centraux de Recherches et tout particulièrement à Monsieur LONG, Directeur à ces Services, qui a témoigné d'une grande attention à notre égard et orienté favorablement nos recherches.

Que Monsieur le Professeur BONNEMAY, Directeur des Laboratoires d'Electro-Chimie du C.N.R.S. à Bellevue et Monsieur H. KAGAN trouvent ici l'expression de notre gratitude pour la part importante qui leur revient dans notre étude.

Nous remercions Messieurs les Professeurs PRETTRE , EYRAUD, TEICHNER et TRAMBOUZE d'avoir accepté d'être les Membres de notre Jury.

Que tous nos camarades trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION

En 1925, Murray RANEY[1] brevète une nouvelle méthode de préparation de catalyseurs au nickel. Par attaque à la soude d'un alliage nickel-silicium pulvérisé il obtient un résidu brun de nickel pyrophorique qui présente d'intéressantes propriétés catalytiques. Recherchant d'autres alliages de nickel et d'un métal soluble dans la soude, RANEY trouve que celui d'aluminium et de nickel est le plus satisfaisant. C'est le catalyseur préparé à partir de cet alliage qui est plus spécialement connu sous le nom de nickel RANEY. Des méthodes semblables ont ensuite été brevetées en Allemagne[2] en Angleterre[3] et en U.R.S.S.[4].

De tous les nickels catalytiques celui de RANEY est le plus communément utilisé en phase liquide. On trouve dans la bibliographie un nombre considérable d'articles sur ses multiples applications[5,9] mais c'est essentiellement un catalyseur d'hydrogénation. Sa préparation implique au préalable celle de l'alliage nickel-aluminium. D'après l'étude du système binaire nickel-aluminium faite par W.O. ALEXANDER et N.B. VAUGHAN[6], cet alliage peut être constitué par des solutions solides de nickel et d'aluminium et des phases de composition définies : $N_i\ Al_3$, $N_{i_2}\ Al_3$, N_iAl. Les solutions solides et les combinaisons N_iAl_3 et $N_{i_2}Al_3$ sont attaquables par la soude. Par contre le composé N_iAl est inattaquable[7] et son inertie trouve même des applications[8].

L'alliage renferme souvent des impuretés métalliques. De petites quantités de fer y sont souvent introduites en cours d'élaboration dans le but de lui donner des propriétés mécaniques convenables (facilité de broyage). L'alliage commercial à 50 % de nickel que nous avons utilisé en contenait 3 %.

L'attaque de l'alliage a fait l'objet de nombreux travaux; en particulier, a été étudiée l'influence de divers paramètres tels que la nature de la lessive alcaline (NaOH, KOH, K_2CO_3, et NH_4OH)[10], la température, la pression, la durée de l'attaque[11,12,13]. Le meilleur catalyseur(W_6) a été obtenu par ADKINS et BILLICA[14] qui le préparent par attaque à la soude concentrée (250 g/l) à 50°C pendant 30 minutes, puis le lavent à l'eau sous la pression de 1,5 atmosphère d'hydrogène.

Dans une étude comme celle que nous avons faite il est important d'éliminer le plus possible l'aluminium en procédant par une attaque prolongée et à l'ébullition, de l'alliage. De plus la solution d'aluminate formé par la réaction

$$Al + NaOH + H_2O \longrightarrow Al\,O_2\,Na + 3/_2\,H_2$$

doit être décantée par lavages successifs à la soude concentrée et bouillante de façon à éviter la précipitation d'hydroxyde d'aluminium qu'il est difficile de séparer du nickel même par de très nombreux lavages à l'eau.

Il subsiste probablement dans le nickel des doses plus ou moins élevées d'alumine selon la méthode de lavage. Certains auteurs ont attribué à cette impureté un rôle en catalyse. Ainsi DUPONT et PIGANIOL[15] pensent que, pour être hydrogénés, les composés organiques seraient adsorbés sur l'alumine et l'hydrogène sur le nickel. Par contre, KOKES et EMMETT[16] se contentent d'attribuer à l'alumine le rôle de promoteur.

C'est surtout l'étude de l'hydrogène fixé dans le nickel RANEY durant l'attaque alcaline de l'alliage, qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux. On a d'abord cherché à déterminer la quantité d'hydrogène fixé durant cette attaque et qui, selon les auteurs, varie de 70 à 380 cm^3/g , puis la nature des liaisons

hydrogène-nickel (force de Van der Waals) chimisorption covalente ou ionique, dissolution).

Pour mesurer le volume d'hydrogène retenu, AUBRY[17] dissout un échantillon de nickel RANEY dans l'acide chlorhydrique. L'hydrogène total dégagé est recueilli et mesuré. En défalquant de la quantité totale, la quantité provenant de l'attaque du métal par l'acide il obtient la quantité d'hydrogène occlus dans le nickel. Il trouve ainsi 150 cm^3/g.

FREIDLIN et ZIMINOVA[18] hydrogènent avec du nickel RANEY des composés organiques en atmosphère d'azote, donc sans apport d'hydrogène extérieur et trouvent 95 cm^3/g. BOUGAULT[19] extrait 140 cm^3 d'hydrogène en chauffant 1 g d'échantillon sous vide à 250°C. KOKES et EMMETT[20] portent l'échantillon à 500°C et obtiennent de 40 à 100 cm3/g.

FREIDLIN[21] en U.R.S.S. et SWIETERING[22] en Hollande ne déplacent pas plus de 20 cm^3 d'hydrogène. Nous-même avons utilisé la méthode de déplacement thermique et n'avons pas extrait plus de 20 cm^3/g, mais mis au contact de l'air ce nickel désorbé est porté à l'incandescence, ce qui ne laisse aucun doute sur la présence de quantités importantes d'hydrogène, indésorbables par chauffage sous vide.

D'autre auteurs, AUBRY[23] puis MOREAU[24] ont utilisé la propriété qu'a le nickel RANEY de s'amalgamer à température ordinaire avec le mercure. MOREAU opère sous vide sur du nickel RANEY sec qui, en s'amalgamant libère 17 cm^3 d'hydrogène par gramme. Mais le nickel seul ne s'amalgame pas. Il s'est probablement formé un amalgame ternaire : mercure-nickel-hydrogène.

Les résultats sont donc bien peu concordants et dépendent non seulement de la méthode de dosage mais aussi des nombreux paramètres de la préparation du nickel RANEY. Quant à la nature des

liaisons hydrogène-nickel, la plupart des auteurs s'expriment avec prudence; RANEY suivi par BOUGAULT[19] et VANDAËL[25] soupçonne la formation d'hydrure de nickel et propose la formule Ni H_2 ; mais cette conception tend de plus en plus à disparaître ne serait-ce qu'en raison de ce que le terme d'hydrure suppose une combinaison à forme anionique de l'hydrogène. En effet FREIDLIN[21] pense qu'une partie de l'hydrogène est adsorbée et une autre partie dissoute dans le nickel, probablement sous forme protonique. Il y a donc une grande diversité dans les interprétations concernant la nature du nickel RANEY. Il n'est donc pas surprenant que les conclusions soient encore plus incertaines lorsqu'on veut relier la teneur en hydrogène à l'activité catalytique.

CSÜROS et PETRO[26] procèdent depuis plusieurs années à une série de tests d'hydrogénation en phase liquide. Ils hydrogènent de l'acétone, de la benzophénone, de la benzaldéhyde et du nitrobenzène et étudient l'influence de l'addition de différents sels, bases ou acides au solvant. Comme SMITH et LIEBER[27] ils constatent qu'un solvant légèrement alcalin accélère l'hydrogénation des groupements carbonyles mais inhibe la réduction des groupements nitroaromatiques. Le milieu alcalin, limite-t-il son action à favoriser l'énolisation du groupement carbonyle, ou bien, en modifiant le potentiel de surface du nickel, intervient-il dans le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène comme le pensent KUBOMATSU et WATANABE [28] ? Ces auteurs ne proposent pas d'interprétation ou ne tirent pas de conclusions de leurs travaux car leur technique expérimentale ne permet pas de comparer avec suffisamment de précision et de façon reproductible l'activité catalytique de leur catalyseur. Aussi grâce à la collaboration établie entre le laboratoire d'Electrolyse du C.N.R.S. à Bellevue et le département de Chimie de l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne, nous avons réalisé un appareil permettant de tester avec précision

et rapidement les échantillons de catalyseur[29]. Cet appareil qui mesure et enregistre la vitesse instantanée de fixation, nous a permis d'étudier l'évolution dans le temps d'un catalyseur en fonction de différents paramètres tels que le pH et l'accepteur d'hydrogène. Nous avons été également amené, à extraire complètement l'hydrogène initialement contenue dans le nickel par une méthode électrochimique et à étudier le comportement du catalyseur ainsi obtenu. Cette dernière étude nous a permis de déterminer la quantité d'hydrogène fixé sur le nickel et d'entrevoir son mode de fixation. Nous avons comparé les surfaces spécifiques d'échantillons de nickel RANEY ayant subi ou non ce traitement électrochimique et tenté de relier l'activité catalytique en phase liquide, aux propriétés de la surface observée en phase gazeuse. Enfin dans une dernière partie nous avons étudié la reprise d'hydrogène par le nickel RANEY traité par voie électrochimique et montré l'influence de la phase liquide et de la température.

Notre étude comporte donc cinq parties.

La préparation du catalyseur et la description de la méthode expérimentale permettant d'étudier son activité.

L'étude de l'activité du catalyseur, du rôle joué par le pH et de celui exercé par l'accepteur d'hydrogène.

La désorption électrochimique et l'étude de l'activité de la masse de contact ainsi obtenue.

L'étude de quelques propriétés texturales liées à l'activité catalytique de cette même masse de contact.

L'étude de la reprise d'hydrogène par le nickel RANEY, traité par voie électrochimique, en phase liquide et en phase gazeuse.

CHAPITRE I

PREPARATION DU NICKEL RANEY ET METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE SON ACTIVITÉ

I - PREPARATION DU CATALYSEUR

L'alliage Ni Al qui a servi à préparer le nickel RANEY, nous a été fourni par l'usine de Pomblière de la Société d'Electrochimie d'UGINE.

Il a été obtenu de la façon suivante : 40 kg d'aluminium sont portés au delà de la température de fusion (1080°C), puis 40 kg de nickel sont ajoutés en deux fois avec brassage intermédiaire. L'exothermicité de la réaction élève la température du bain jusqu'à 1720°C. Avant de couler l'alliage en lingotière, on ajoute du fer qui rend l'alliage plus cassant donc plus facile à broyer. L'alliage se refroidit lentement et atteint la température ambiante au bout de 6 heures. Il est ensuite broyé en poudre fine dont la plus grande partie passe à travers un tamis d'ouverture de 0,10 mm.

La composition de l'alliage est le suivant:

Ni 47 % , Fe 3 % , Al 49 %

Attaque de l'alliage

Dans un ballon de 2 l. on verse 1 l. d'une solution concentrée de soude (250 g/l.), dont la température est ramenée à

15°C par circulation d'eau froide. On pèse 250 g de poudre d'alliage que l'on ajoute progressivement à la soude avec une spatule. Cette addition doit durer une heure pour éviter un emballement de la réaction.

Quand l'addition de la poudre est terminée, on cesse progressivement de refroidir le ballon, l'attaque se poursuit et la température s'élève jusqu'à 70°C. On porte le ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux sur un chauffe-ballon et amène progressivement la solution à ébullition que l'on maintient pendant 2 heures.

On décante la solution alcaline surnageant le catalyseur qui est lavé avec 1 l. d'une solution de soude 2N bouillante. L'attaque est reprise par 1 l. de soude concentrée (250 g/l) pendans 2 heures à ébullition, puis la solution est décantée et le catalyseur lavé plusieurs fois avec 2 l. de soude 2N bouillante. Le nickel ainsi obtenu est conservé en solution normale de soude sous atmosphère d'hydrogène.

II - METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE L'ACTIVITE DU NICKEL DE RANEY

A. Introduction

La cinétique des réactions chimiques liquide-gaz est généralement suivie en mesurant le volume de gaz consommé. Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter une réserve de réactif gazeux importante et la mesure de la variation de volume ou de pression est souvent imprécise. Pour palier cet inconvénient il est plus intéressant de produire le réactif gazeux au fur et à mesure de sa consommation. Si le réactif gazeux est préparé par électrolyse, on peut envisager une méthode d'étude basée sur la mesure du courant d'électrolyse.

L'hydrogénation s'effectue dans un système clos compre-

nant l'enceinte réactionnelle et la cellule d'électrolyse. Les variations de la pression du réactif gazeux, au voisinage de la pression atmosphérique, agissent sur un système de deux rhéostats à curseur de mercure qui règle automatiquement l'intensité du courant d'électrolyse de telle façon qu'à chaque instant la production d'hydrogène compense exactement sa consommation.

L'enregistrement de l'intensité au moyen d'un dispositif approprié décrit la vitesse instantanée en fonction du temps puisque nous avons :

$$I = k \frac{dV_{H_2}}{dt} = f(t)$$

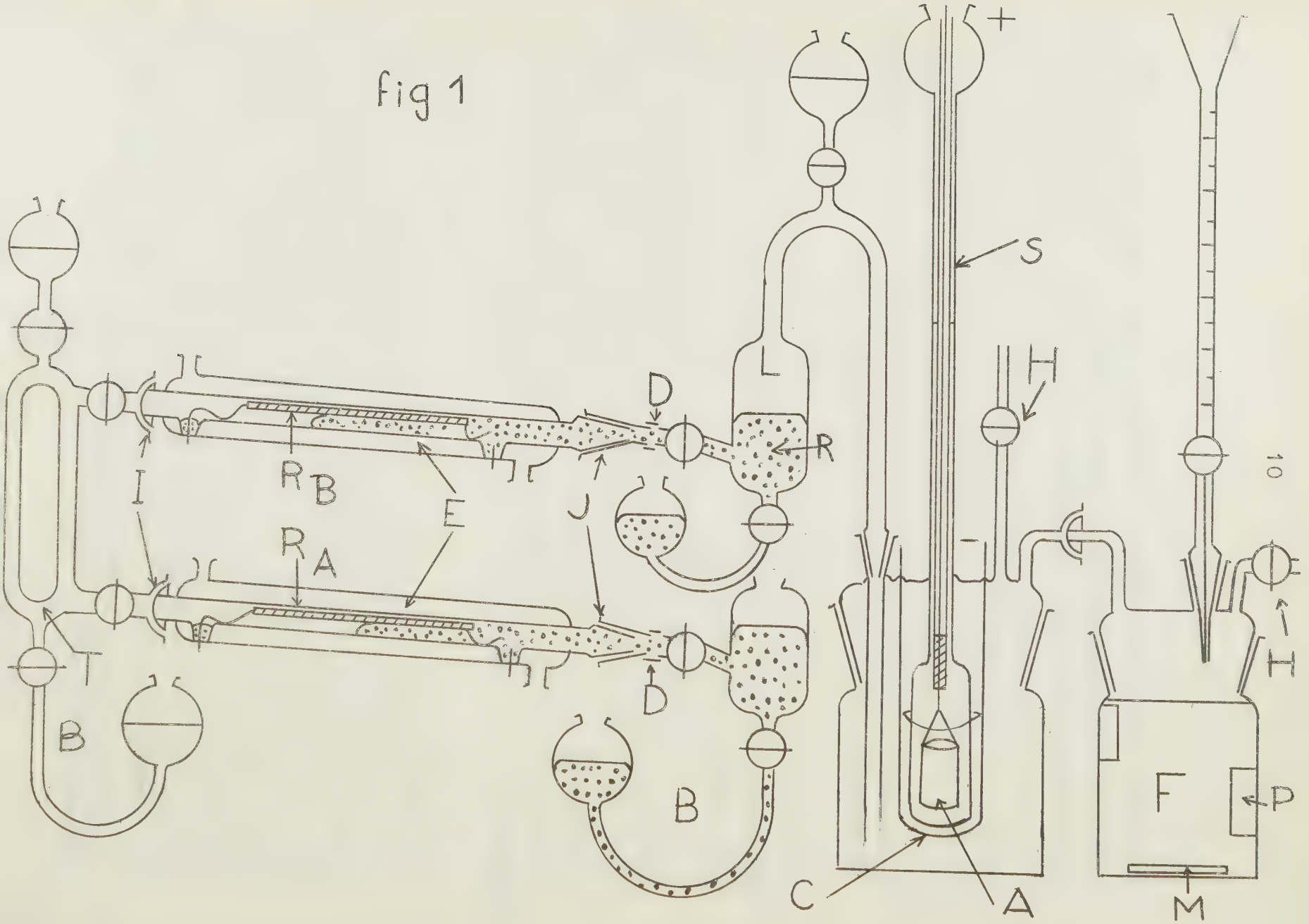
V_{H_2} étant le volume d'hydrogène fixé au temps t, sous pression constante de ce gaz.

Ce dispositif nous paraît plus simple que certaines autres techniques ampérométriques ou que les méthodes coulométriques qui font intervenir des servomécanismes[30,31,32,33] électroniques[34]. La qualité des enregistrements dépend uniquement du soin apporté à la purification du mercure du dispositif manométrique.

B. Appareillage

Nous avons réalisé l'appareil de la figure 1 dans lequel nous avons en F l'enceinte réactionnelle reliée à gauche à une cellule d'électrolyse à laquelle est adjoint un dispositif manométrique de régulation. L'enceinte F est un récipient en verre pyrex fermé par un rodage conique dont l'étanchéité est assurée par un joint téflon. Un agitateur magnétique M et des lames de verre fixes P dispersent l'hydrogène dans la phase liquide: solvant et réactif à hydrogéner. La cellule d'électrolyse est du type "à cloche" de façon à recueillir séparément les deux gaz issus de l'anode (A) et de la cathode (C).

fig 1



Les variations de pression d'hydrogène sont transmises, par l'intermédiaire d'un pont hydraulique L à un premier réservoir à mercure R , lequel est prolongé par une colonne de mercure inclinée couvrant ou découvrant les spires de la résistance R_B . L'eau distillée contenue dans le réservoir T sert de joint hydraulique entre cette colonne de mercure et celle du rhéostat R_A . Ces deux colonnes de mercure jouent le rôle de curseurs des deux rhéostats R_A et R_B disposés dans le circuit électrique d'électrolyse suivant la figure 2.

Ces deux rhéostats sont obtenus en enroulant environ 3 m de fil de platine (environ 40 Ω) sur une baguette de verre pyrex de 2,5 mm de diamètre. Aux extrémités de cette baguette sont soudés deux fils de platine plus rigides (0,5 mm de diamètre) auxquels sont soudées les extrémités de l'enroulement. Le bobinage du fil a été fait sur tour à raison de 4 spires par millimètre. Ces résistances sont introduites dans les tubes manométriques qui ont un diamètre intérieur de 5 mm de telle façon qu'elles s'appuient sur les contacts de platine pour laisser libre le passage inférieur au curseur de mercure.

L'eau distillée contenue dans le réservoir T qui transmet les variations de la pression d'hydrogène au curseur de mercure du rhéostat R_A , assure également une grande mobilité des deux curseurs en mouillant le verre et de plus, refroidit les résistances avec l'aide des enveloppes réfrigérantes (E). Un tel dispositif permet le passage d'une intensité de 1,5 A (environ 10 cm^3 d'hydrogène par minute) dans la cellule d'électrolyse. Les deux tubes manométriques sont fixés aux réservoirs à mercure au moyen d'un rodage conique, avec joints en téflon (J), orientable grâce à un raccord en chlorure de polyvinyle (D), et au réservoir (T) par rodages sphériques (I). Il est absolument nécessaire d'utiliser du mercure très propre, de préférence bidistillé.

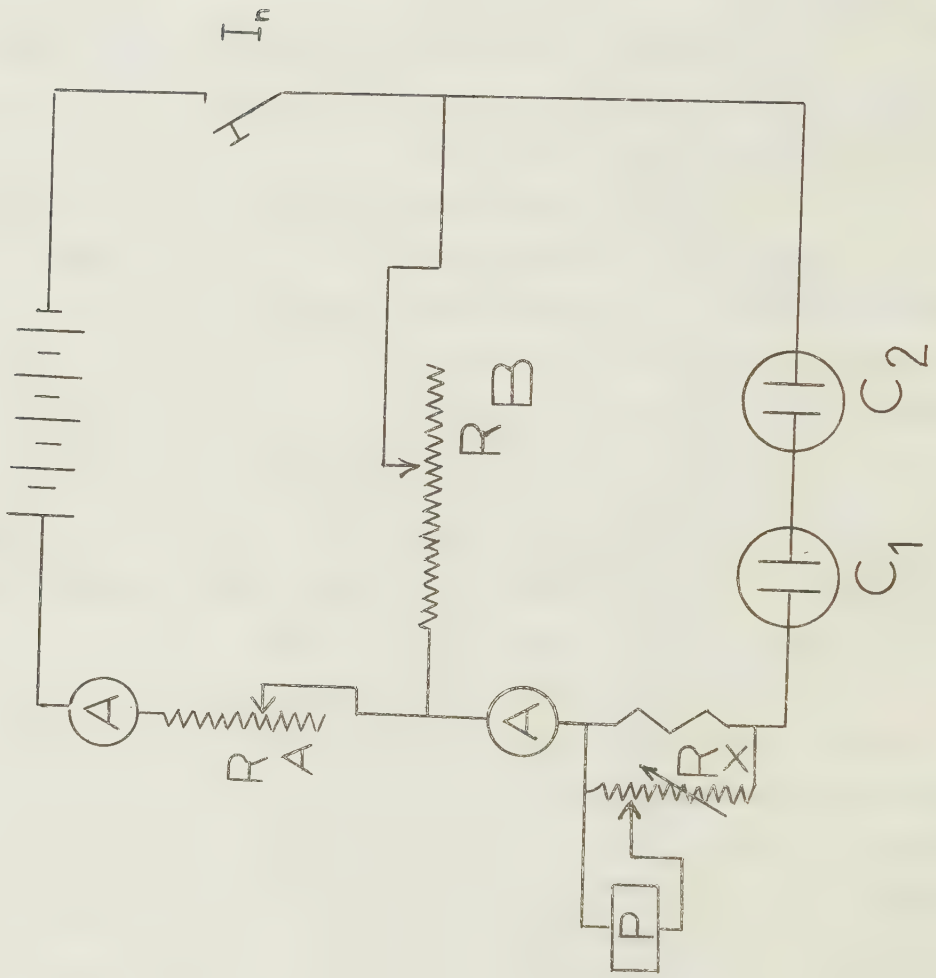


Fig 2

Avec ce dispositif il est possible également de mesurer la quantité d'hydrogène consommé au bout d'un temps donné, ce qui permet de suivre l'avancement de l'hydrogénation. Pour cela, il suffit de placer, en série dans le circuit, une cellule d'électrolyse C_2 avec la cellule C_1 (fig. 2). L'hydrogène produit par C_2 est recueilli dans une burette graduée susceptible de fonctionner en coulomètre à gaz enregistreur[35].

Le montage électrique de la figure 2 donne la disposition des deux rhéostats R_A et R_B. Le courant I passant dans les cellules d'électrolyse, calculé à partir des lois du courant continu, suit la relation :

$$I = \frac{r_b(E-E') - r_a E'}{r_a r_b + R(r_a + r_b)}$$

où E est la force électromotrice des accumulateurs,
E' la force contreélectromotrice des cellules d'électrolyse,
R la somme des résistances internes des cellules et de la résistance fixe r .

Les deux rhéostats R_A et R_B sont disposés de telle façon que la somme des résistances r_a et r_b soit constante.

Le courant de l'électrolyse I est maximum pour $r_a = o$

$$I = \frac{E-E'}{R}$$

et on a $I = 0$ pour $r_b (E-E') = r_a E'$.

L'enregistrement de l'intensité est assuré au moyen d'un potentiomètre enregistreur P étalonné par rapport à un ampèremètre A. Il enregistre au moyen d'une résistance R_x d'environ 100.000 Ω une fraction constante de la différence de potentiel $v = rI$ créée par la résistance fixe r et le courant électrolytique I à mesurer.

C. Exemple et application

1- Réglage des tubes manométriques

On ouvre les robinets H pour établir la pression atmosphérique au dessus de l'électrolyte; puis au moyen des contres-burettes à mercure et à eau distillée (B), on place les curseurs de mercure des rhéostats de telle façon que l'on ait r_a nul et r_b maximum. On ferme les robinets H puis l'interrupteur I_n (figure 2). L'hydrogène se dégage et une légère surpression s'établit dans l'enceinte close. Les curseurs de mercure découvrent alors des spires du rhéostat R_A et couvrent celles du rhéostat R_B. On règle l'inclinaison des tubes manométriques en abaissant ou en élevant le réservoir T. Le courant d'électrolyse doit alors s'annuler lorsque l'électrolyte s'est élevé d'environ 10 cm dans le tube S qui prolonge le compartiment anodique.

2- Hydrogénation d'un composé

On place le solvant et le catalyseur dans l'enceinte réactionnelle F. A l'aide des deux robinets (H), on purge avec de l'hydrogène, puis on ferme ces deux robinets. On établit le courant en fermant I_n (fig.2). Le courant d'électrolyse est d'abord maximum puis s'annule rapidement. La solution est alors convenablement agitée à l'aide du barreau magnétique M et le réactif à hydrogéner est introduit au moyen de la burette graduée qui surmonte la cellule. Il s'établit une pression d'hydrogène qui agissant sur les manomètres, règle le courant d'électrolyse en fonction de la vitesse de consommation de l'hydrogène.

D. Interprétation des résultats

L'enregistrement de la cinétique d'une hydrogénation donne la courbe $I = f(t)$. Si on admet un rendement faradique de 100 % l'intensité mesurée est liée au débit d'hydrogène par la loi de Faraday :

$$I = \frac{2\,F}{V} \cdot \frac{dv}{dt} \qquad (I)$$

dans laquelle F est le faraday et vaut 96500 coulombs/équiv. ,
V, le volume molaire à 0°C : 22400 cm^3
et $\frac{dv}{dt}$ la vitesse de production de l'hydrogène en $cm^3 . sec^{-1}$.

Cette loi peut se mettre sous la forme simplifiée:

$$I = K \frac{dv}{dt} = f(t) \qquad (2)$$

Puisque notre dispositif permet de produire l'hydrogène au fur et à mesure de sa consommation on peut écrire (2) en remplaçant v par x , fraction de la concentration d'accepteur d'hydrogène, en mole par litre, transformée par v cm^3 d'hydrogène;

d'où $I = K' \frac{dx}{dt}$

Calcul de K'

Pour l'étude de l'activité du nickel RANEY, nous utilisons l'acétone comme réactif accepteur d'hydrogène en solution dans l'eau, selon la réaction :

$$CH_3 - CO - CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CHOH - CH_3$$

Donc une mole d'hydrogène transforme une mole d'acétone en une mole d'alcool isopropylique et 1 cm^3 d'hydrogène correspond à $\frac{1}{V}$ mole d'acétone (V : volume molaire).

Soit l , le volume en litre de solvant .
La variation de la concentration molaire d'acétone $\frac{dx}{dt}$ en mole. $l^{-1} . sec^{-1}$ sera reliée au débit d'hydrogène $\frac{dv}{dt}$ par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{V.l} \cdot \frac{dv}{dt} \qquad (3)$$

L'intensité du courant d'électrolyse est donc reliée à la variation

de la concentration d'acétone par la relation (4) obtenue à partir des relations (1) et (3) :

$$I = \frac{2F}{V} \cdot V.1. \frac{dx}{dt}$$

ou

$$I = 2\,F.1. \frac{dx}{dt} \qquad (4) \qquad \text{et } K' = 2\,F.1$$

I°)- L'hydrogénation se poursuit à vitesse constante. Le courant d'électrolyse mesuré $I = \lambda$ (Ampères) ou $\frac{dx}{dt} = k$

avec $k = \frac{\lambda}{2\,F.1}$

F = 96500 coulombs/équiv.
1 volume de solvant en litre
On a donc une cinétique d'ordre 0 de vitesse spécifique
k mesuré en $mole.l^{-1}.sec^{-1}$

2°)- La cinétique de l'hydrogénation est traduite par une décroissance linéaire de l'intensité en fonction du temps.

$$I = -\lambda t \quad \text{ou} \quad \frac{dx}{dt} = -k't \qquad (5)$$

d'où $\int_a^x dx = -\int_o^t k't.\,dt$

$$a - x = k' \frac{t^2}{2}$$

$$t = \sqrt{\frac{2}{k'}}\ (a-x)^{1/2}$$

En portant cette expression de t dans (5), il vient :

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{2\,k'}\ (a-x)^{1/2}$$

ou $\frac{dx}{dt} = k''\,(a-x)^{1/2}$ (6) avec $k'' = \sqrt{2k'}$

Une réaction chimique dont la cinétique se traduit par la décrois-

sance linéaire de la vitesse d"hydrogénation en fonction du temps, est d'ordre ½ .

$$\text{Or} \quad k' = \frac{\lambda}{2\ F.l}$$

et la vitesse spécifique est alors :

$$k'' = \sqrt{\frac{\lambda}{F.l}} \qquad (7)$$

en mole ^{½} . $l^{-½}$. $sec.^{-1}$

Dans l'étude que nous décrivons au chapître suivant nous rencontrerons très souvent des cinétiques d'ordre ½ et la vitesse spécifique k" servira à définir l'activité du catalyseur.
Celle-ci est donnée par :

$$k = \frac{k''}{m} = \frac{1}{m}\sqrt{4{,}14.10^{-5}.\lambda}$$

m : étant le poids en g de catalyseur et

$\lambda = \frac{\Delta I}{\Delta t}$ la variation de l'intensité en Ampères pendant le temps t en secondes

k : activité du catalyseur en $mole^{½}.l^{-½}.sec^{-1}.g^{-1}$

3°)- Cas général

Pour évaluer l'activité du nickel RANEY, lorsque la cinétique décrit une courbe en S (voir figure 3), on prendra la valeur maximum de la pente, c'est-à-dire au point d'inflexion de la courbe, où on admettra que l'ordre de la réaction est ½ .

CHAPITRE II

ETUDE DE L'ACTIVITE DU NICKEL DE RANEY
ROLES DU pH ET DE L'ACCEPTEUR D'HYDROGENE

I - MODE OPERATOIRE

On opère avec des quantités à peu près égales de nickel de RANEY que l'on prélève au moyen d'une pipette graduée de la même façon qu'un liquide. Le catalyseur est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et, comme il est ferromagnétique, il est rassemblé et transporté dans la cellule où on a préalablement versé 250 cm^3 d'eau distillée, avec l'aimant qui sert d'agitateur.

On ajuste le couvercle qui est surmonté de deux petites burettes graduées: l'une servant à ajouter l'acétone à hydrogéner et l'autre la soude pour modifier éventuellement le pH du solvant. La cellule est ensuite adaptée sur l'appareil et maintenue à 20°C au moyen d'un bain thermostatisé.

L'enceinte est purgée à l'hydrogène au moyen des deux robinets H (voir figure 1) qui sont ensuite fermés. On établit alors le courant d'électrolyse qui doit s'annuler rapidement.

L'agitation magnétique est mise en marche et l'aimant (longueur 6 cm, diamètre 1 cm) tournant à grande vitesse, aidé par les ergots fixes de la cellule, disperse le catalyseur et l'hydrogène dans la solution.

Nous avons observé que des modifications même importantes de la vitesse de rotation de l'aimant n'interviennent pas sur la cinétique de la réaction.

Dès le début de l'agitation, le nickel de RANEY fixe quelques cm^3 d'hydrogène (5 cm^3/g), puis on introduit à l'aide de l'une des burettes graduées 2 cm^3 d'acétone. Il faut environ 600 cm^3 d'hydrogène mesuré dans les conditions normales de température et de pression pour réduire ce volume d'acétone en alcool et cette fixation est suivie par la mesure du courant d'électrolyse. On enregistre donc

$$I = f(t) \quad \text{ou} \quad \frac{dV_{H_2}}{dt} = f(t)$$

Lorsque le courant d'électrolyse devient nul, l'hydrogénation est terminée et on peut procéder à une nouvelle addition de réactif immédiatement ou après plusieurs heures d'agitation. Il est possible de suivre l'évolution du catalyseur au cours de six ou sept hydrogénations successives, séparées par des intervalles de temps donnés.

A la fin des tests d'hydrogénation on verse le contenu de la cellule dans un cristallisoir et on détache le nickel de RANEY de l'aimant à l'aide d'une pissette. Le nickel est lavé à l'eau distillée puis rassemblé et séché sous vide à 150°C dans un pèse filtre préalablement taré. On détermine ainsi le poids exact de catalyseur utilisé.

Dans la plupart de ces expériences et sauf mention contraire la réaction est d'ordre I/2 (la courbe $\frac{dV_{H_2}}{dt}$ en fonction du temps est une droite).

L'enregistrement obtenu $I = -\lambda t$ permet de calculer l'activité du catalyseur à partir de la relation

$$k = \frac{k'}{m} = \frac{1}{m}\sqrt{4{,}14.\ 10^{-5}.\lambda}$$

k : vitesse spécifique en $mole^{1/2}.l^{-1/2}.sec^{-1}$ pour 1 g de catalyseur

m : poids en gramme de nickel de RANEY

$\lambda = \frac{\Delta I}{\Delta t}$: variation de l'intensité I du courant d'électrolyse en Ampère pendant le temps t en secondes.

II - VARIATION DE L'ACTIVITE EN FONCTION DU TEMPS ET DU pH

Pour mettre en évidence le rôle du pH nous avons opéré en solution aqueuse dans les deux zones de pH bien distinctes, en milieu neutre et en solution de soude $^{N}/_{100}$ (pH 12).

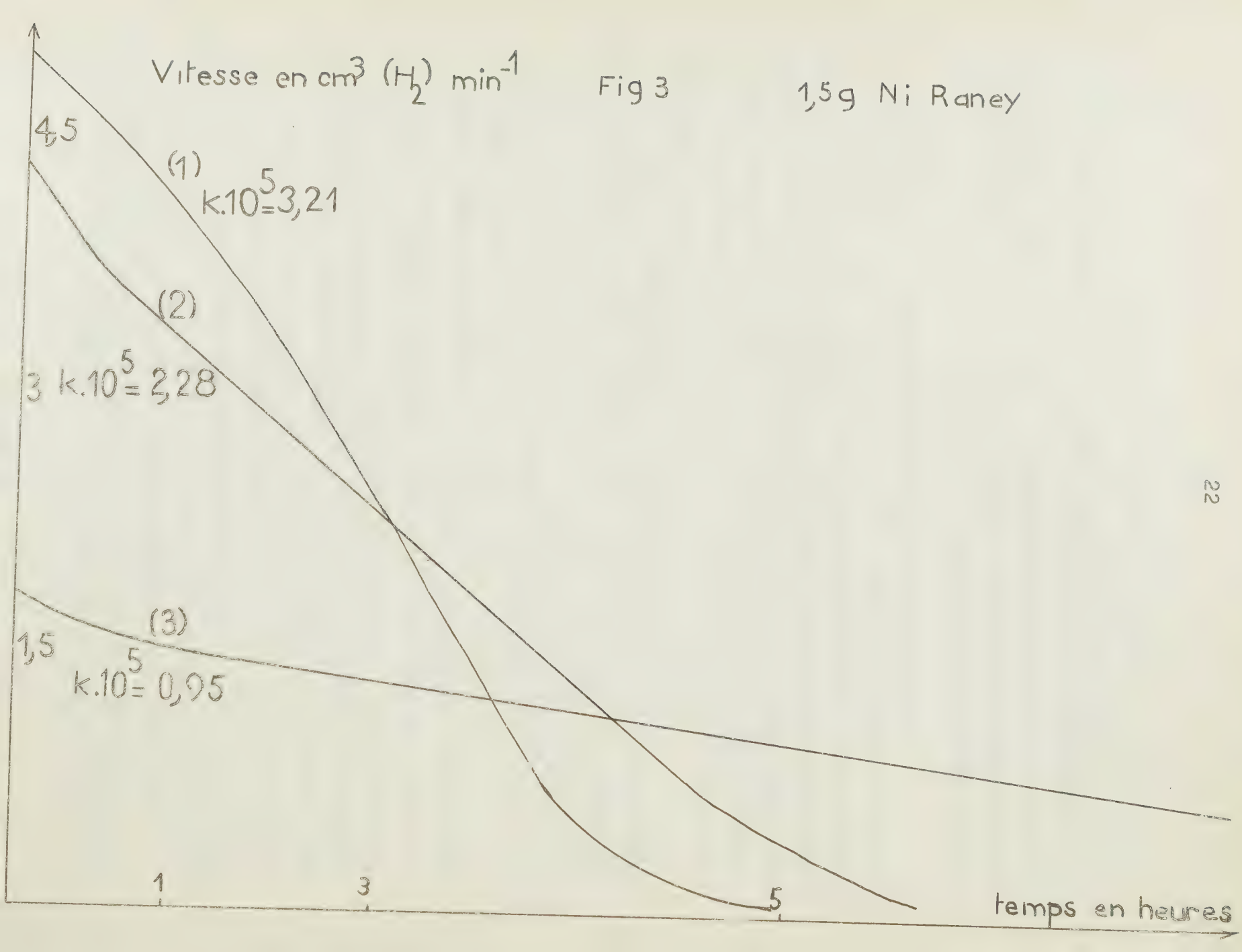
L'étude en milieu neutre a été faite en l'absence de solution tampon de façon à éviter d'introduire des produits dont l'action sur le catalyseur est imprévisible. Avant son emploi le catalyseur est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH stable. On a contrôlé le pH de la solution au commencement et à la fin des expériences. Au début il est voisin de 6 et atteint en fin d'étude 7,5 .

Lorsqu'on opère en solution alcaline, le catalyseur est auparavent lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité comme précédemment, de façon qu'il ne modifie pas le pH de la solution utilisée comme solvant.

A - Etude en solution alcaline

Le catalyseur est placé dans une solution de soude $^{N}/_{100}$ (pH 12) puis saturé en hydrogène par agitation pendant 1 heure.

Au moyen de la burette graduée on introduit alors 2 cm^3 d'acétone sans interrompre l'agitation. La courbe 1 de la figure 3 qui a une forme sigmoïdale très aplatie représente l'évolution de la vitesse de l'hydrogénation au cours du temps. Dès la fin de la réaction, qui a duré 4 heures, l'hydrogénation de deux autres cm^3 d'acétone donne une courbe plus linéaire et à la 3ème addition, après 18 heures de fonctionnement du catalyseur, on obtient une droite presque parfaite (courbe 2, figure 3), c'est-à-dire l'ordre $^{1}/_{2}$. Les additions ultérieures d'acétone donnent également une droite et les hydrogénations successives ne diffèrent plus que par la valeur de la vitesse spécifique. Celle-ci, rapportée à 1 g de


Vitesse en cm^3 (H_2) min^{-1}
Fig 3
1,5 g Ni Raney
4,5
(1)
$k.10^5 = 3,21$
(2)
3 $k.10^5 = 2,28$
(3)
1,5
$k.10^5 = 0,95$
1
3
5
temps en heures

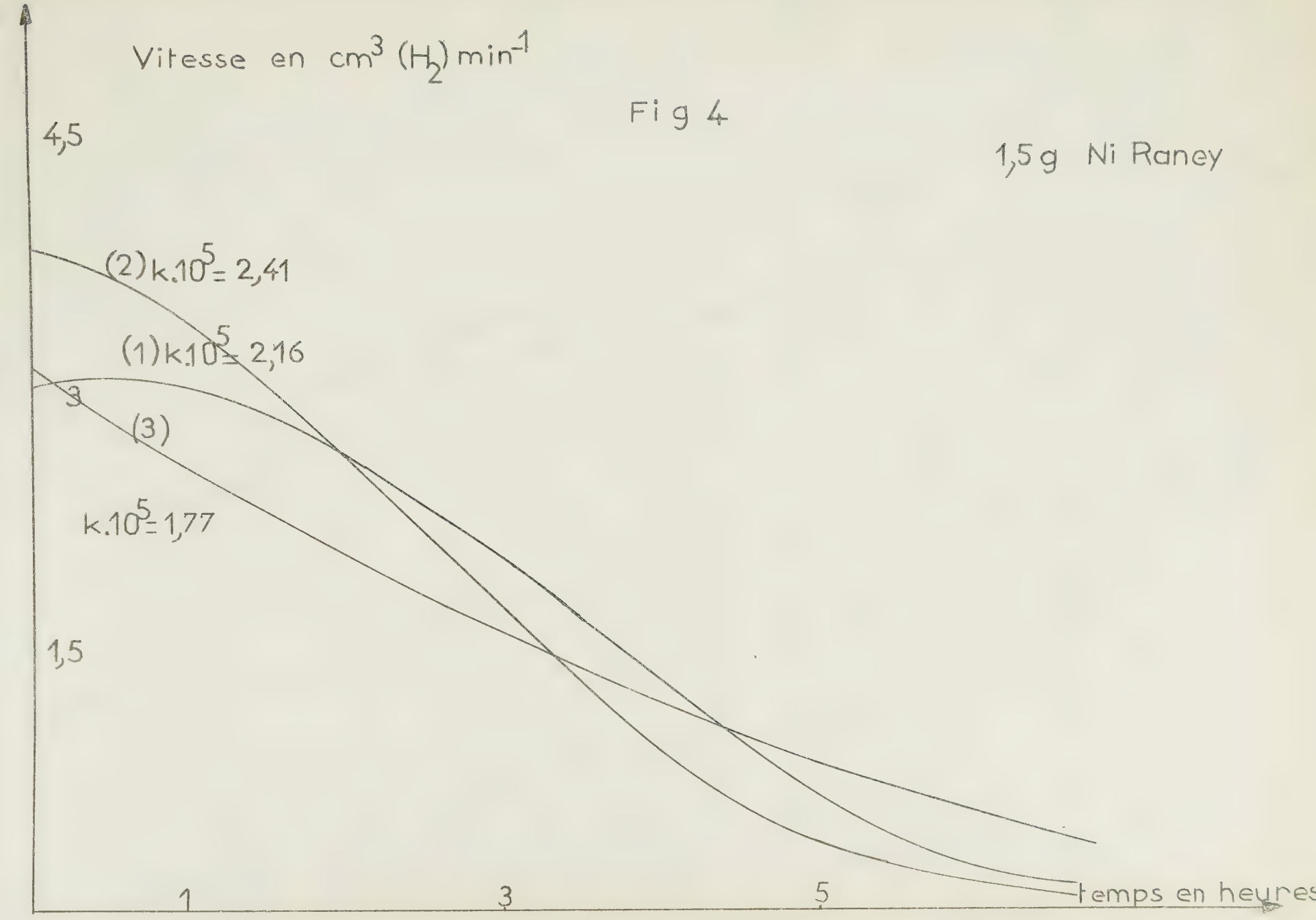
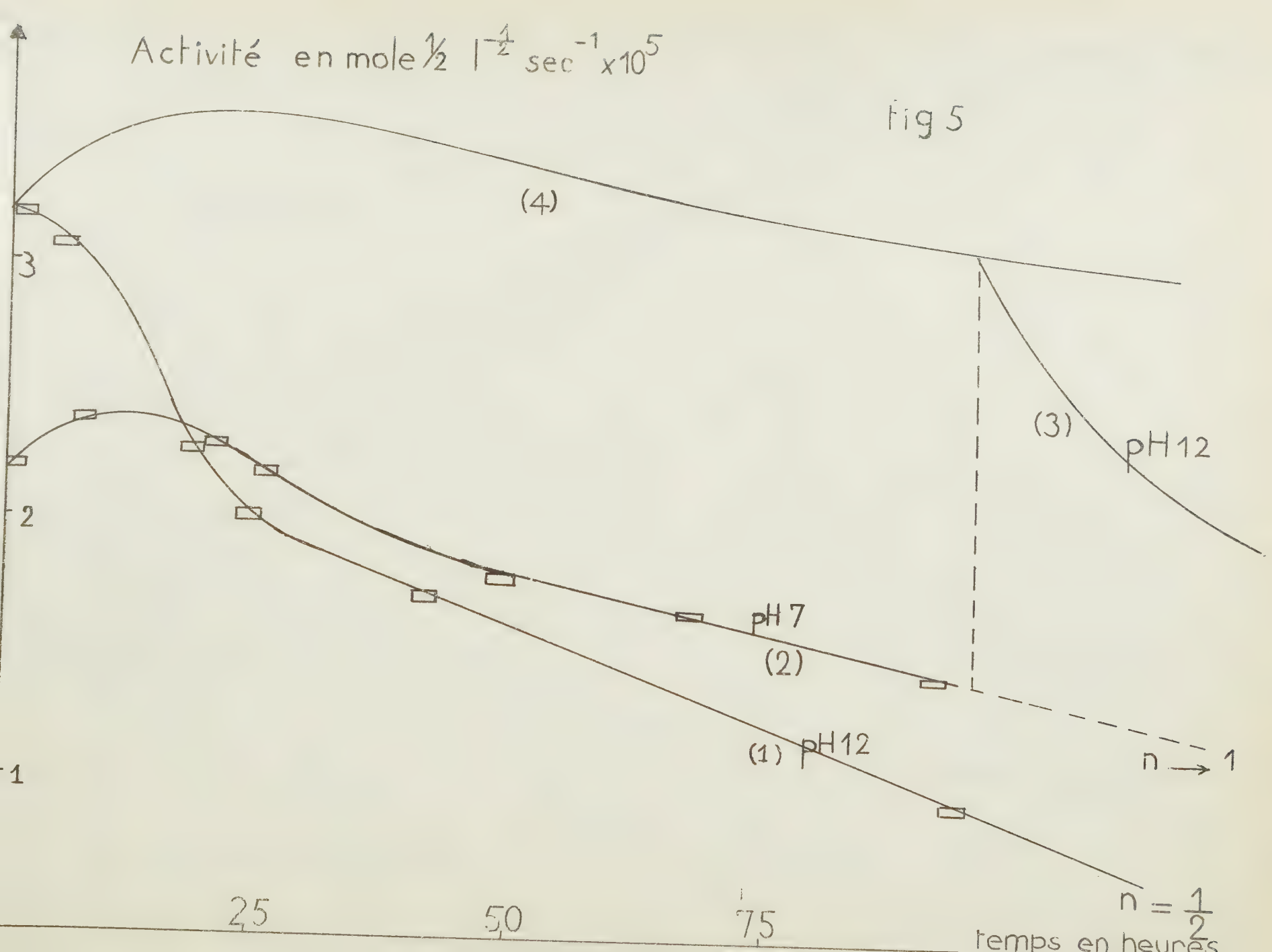

Vitesse en $cm^3 (H_2) min^{-1}$
4,5
1,5 g Ni Raney
(2) $k.10^5 = 2,41$
(1) $k.10^5 = 2,16$
3
(3)
$k.10^5 = 1,77$
1,5
1
3
5
temps en heures

Fig 4


Activité en mole½ l^-½ sec^-1 x10^5
fig 5
(4)
3
(3)
pH 12
2
pH 7
(2)
(1) pH 12
n → 1
1
n = ½
25
50
75
temps en heures

catalyseur, est donnée dans le tableau I au cours du temps de fonctionnement du catalyseur.

La figure 3 montre quelques courbes obtenues avec 1,5 g de nickel RANEY après 1 heure ($k.10^5 = 3,21$) , 18 heures ($k.10^5 = 2,28$) et 87 heures d'agitation ($k.10^5 = 0,95$).

Tableau I

t en heures	1	5	18	23	40	87
$k.10^5$	3,21	3,08	2,28	2,03	1,76	0,95

Reprenons un deuxième échantillon de nickel que nous plaçons dans les mêmes conditions que précédemment. Avant de procéder à la première addition d'acétone, le catalyseur est agité pendant 18 heures, alors que dans l'étude précédente la première addition d'acétone était faite 1 heure après le début d'agitation. Nous obtenons directement la courbe 2 de la figure 3. Le catalyseur a donc vieilli par la seule action conjuguée de l'hydrogène et du solvant et le vieillissement observé dans la première étude après 18 heures n'est donc pas dû seulement aux hydrogénations antérieures.

B - Des essais identiques sont effectués en milieu neutre. Le tableau II résume les résultats obtenus.

Tableau II

t en heures	1	7	20	25	48	68	92
$k. 10^5$	2,16	2,41	2,31	2,21	1,77	1,65	1,44

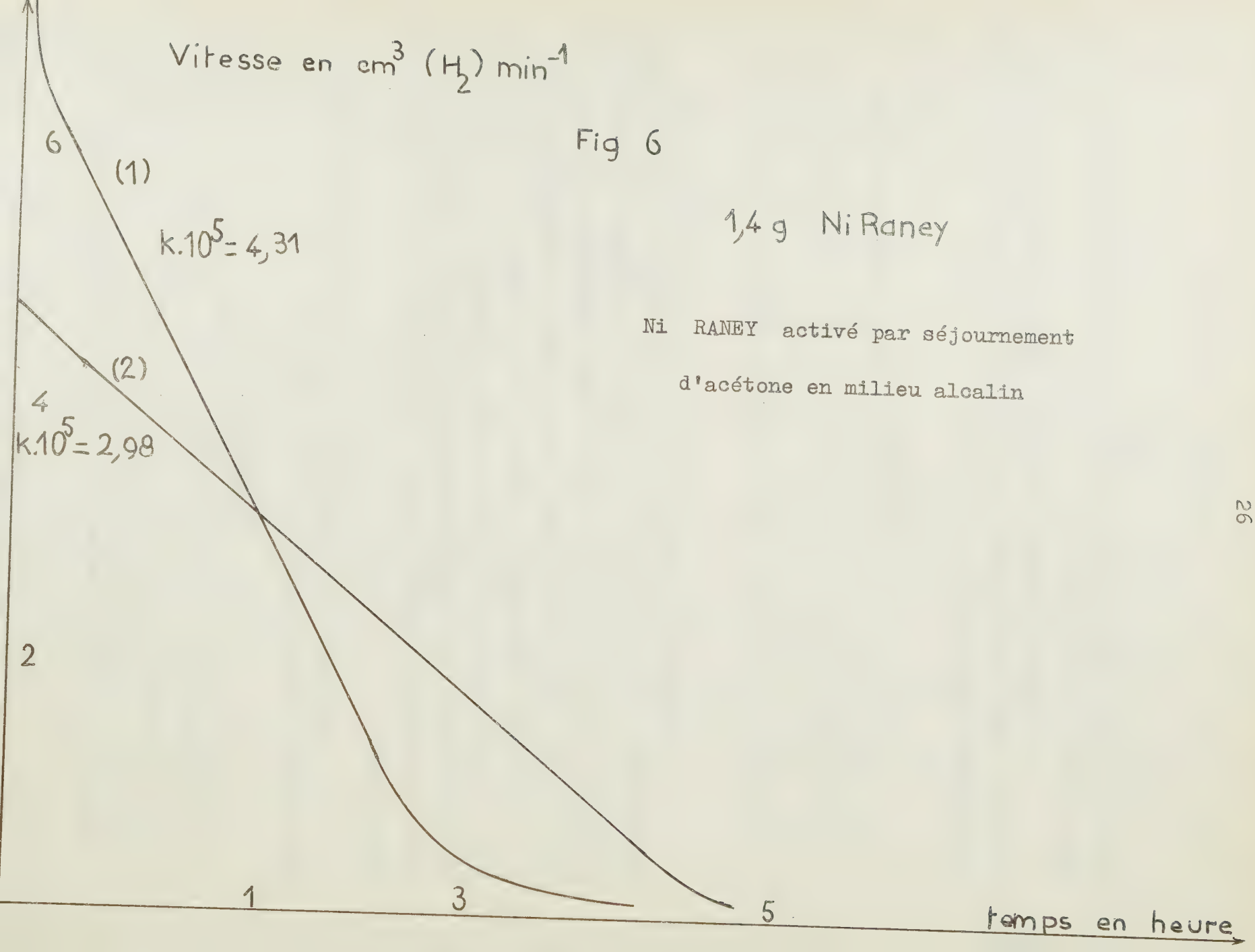


Fig 6

1,4 g Ni Raney

Ni RANEY activé par séjournement d'acétone en milieu alcalin

Surla figure (4) sont représentées : la courbe (1) obtenue lors de la première addition de 2 cm^3 d'acétone après une heure d'agitation et les courbes (2) et (3) obtenues après 7 heures et 48 heures de fonctionnement du catalyseur.

Si après 95 heures on ramène le pH à 12 on observe une importante augmentation de l'activité ($k.10^5 = 3,14$) mais celle-ci décroît assez rapidement puisqu'au bout de 115 heures elle n'est plus que de 2,09.

Autrement dit, le fait d'opérer à pH 12 même après une centaine d'heures de fonctionnement en milieu neutre, augmente l'activité jusqu'à une valeur sensiblement égale à celle observée dans les mêmes conditions avec un catalyseur frais, mais cette exaltation est fugace. De plus, en milieu neutre, l'ordre de la réaction semble tendre vers l'unité avec le temps (courbe 3, fig.4).

Nous avons résumé les résultats décrits précédemment dans la figure 5, dont les activités sont données en fonction du temps.

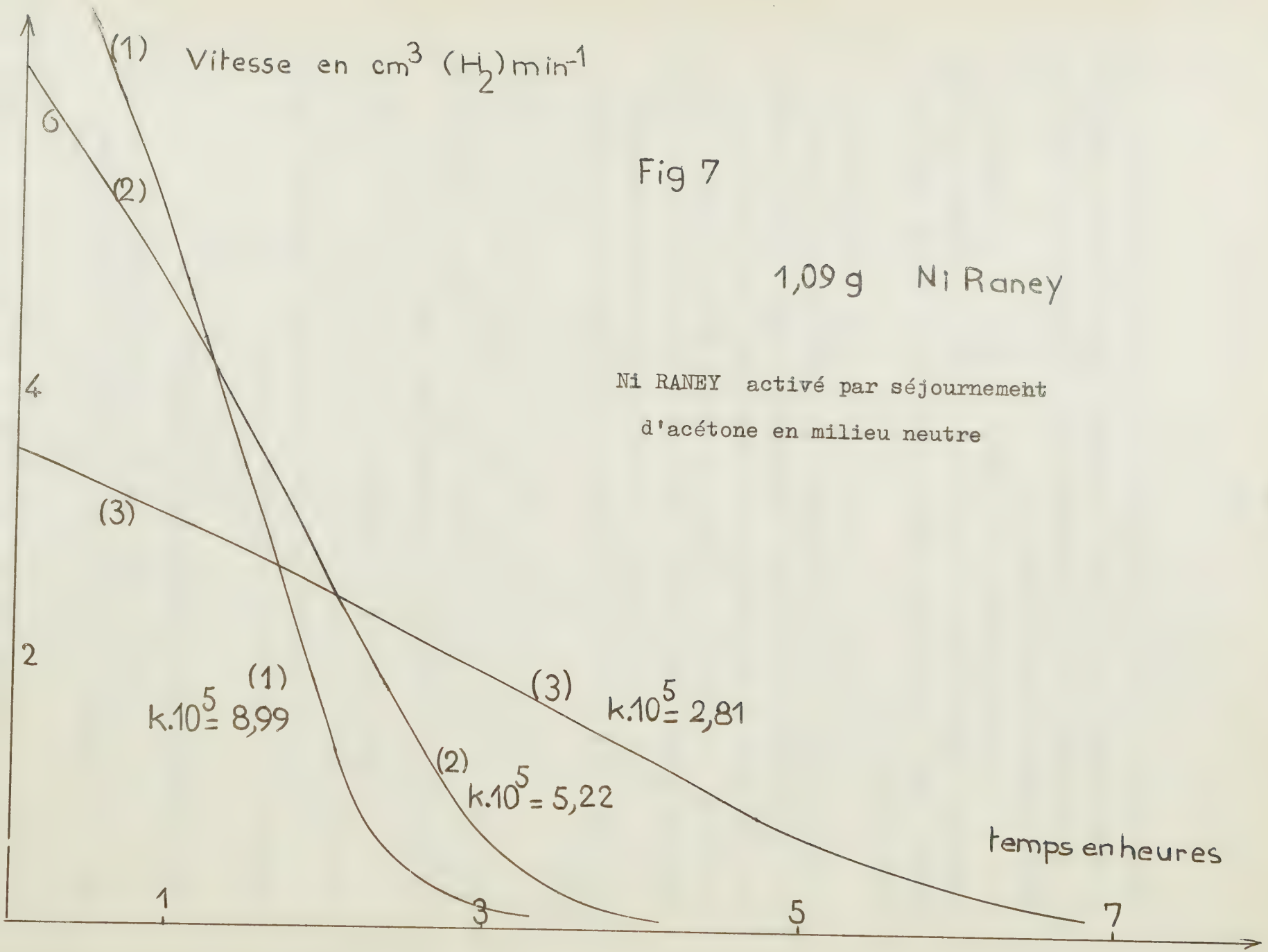
La courbe 1 décrit l'évolution de l'activité du catalyseur lorsqu'on opère en milieu alcalin (pH 12) (tableau 1). On remarque une décroissance d'abord rapide de l'activité pendant 20 heures suivie d'une perte d'activité plus lente.

La courbe 2 est obtenue en milieu neutre. Si on passe ensuite à pH 12 on a la courbe 3.

La courbe 4 décrit le lieu des maxima d'activité lors du passage du milieu neutre en milieu alcalin.

III - INFLUENCE DE L'ACETONE SUR L'ACTIVITE

Le catalyseur étant placé dans une solution de soude $N/100$ (pH 12), on agite et ajoute progressivement 2 cm^3 d'acétone.


(1) Vitesse en cm^3 (H_2) min^{-1}
6
4
2
(1)
(2)
(3)
Fig 7
1,09 g Ni Raney
Ni RANEY activé par séjournement
d'acétone en milieu neutre
(1) $k.10^5 = 8,99$
(2) $k.10^5 = 5,22$
(3) $k.10^5 = 2,81$
temps en heures
1
3
5
7

Dès la fin de l'addition, on arrête l'agitation. Le nickel se dépose au fond de la cellule et l'hydrogénation ne se poursuit que par la lente diffusion de l'hydrogène à travers la solution . L'agitation est rétablie au bout de 15 heures et on observe une consommation extrèmement rapide d'hydrogène (courbe 1, fig. 6) qui correspond vraisemblablement à la resaturation du catalyseur, puis la réaction se poursuit normalement avec un ordre sensiblement égal à ½ .

L'évolution dans le temps de l'activité à partir de la remise en route de l'agitation est donnée dans le tableau III

Tableau III

t en heures	0	3	24	32	48	54
k. 10^5	4,31	3,93	3,67	3,33	3,02	2,98

L'activité est donc nettement supérieure à celle observée dans les mêmes conditions (tableau I) mais sans qu'il y ait eu de contact prolongé entre l'acétone et le catalyseur.

Nous avons repris les mêmes expériences en laissant séjourner l'acétone pendant 15 heures en milieu neutre et non plus alcalin. Puis le pH est ramené à 12 et les tests effectués comme précédemment (figure 7) (Tableau IV).

Tableau IV

t en heures	0	3	8	30	48	74
k. 10^5	6,99	6,87	6,44	5,22	3,93	2,81

La comparaison des tableaux III et IV représentée par la

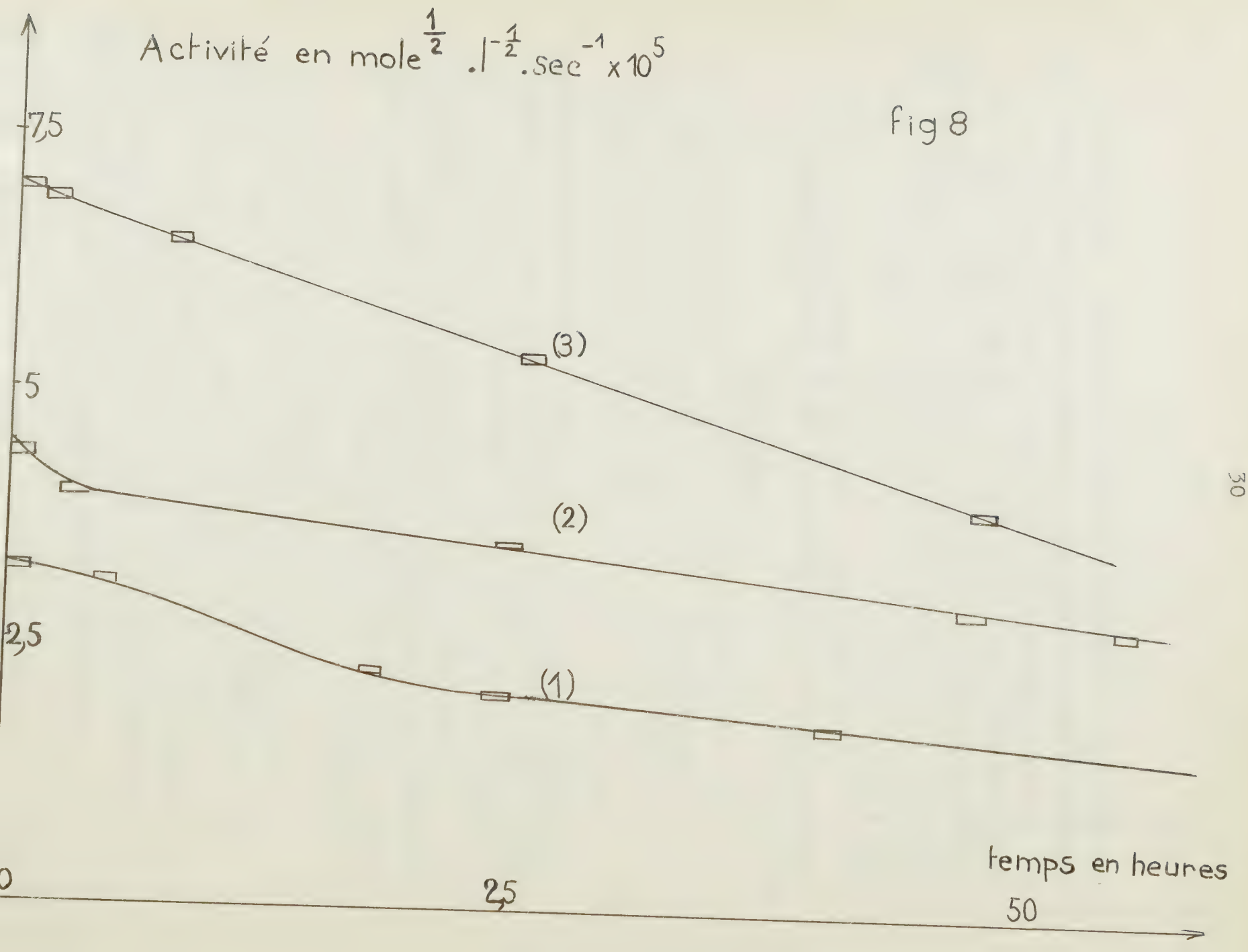

Activité en mole $^{\frac{1}{2}}$ .l$^{-\frac{1}{2}}$.sec^{-1} x 10^{5}
7,5
5
2,5
(3)
(2)
(1)
0
25
50
temps en heures

fig 8

figure 8 montre que l'exaltation de l'activité due au contact prolongé de l'acétone sur le nickel est plus importante si ce contact a lieu en milieu neutre (courbe 3) qu'en milieu alcalin (courbe 2). La courbe (1) reproduit l'évolution de l'activité d'un catalyseur fonctionnant à pH 12 sans prétraitement.

IV - INTERPRETATION

Les résultats précédemment exposés : vieillissement dû à la seule présence de l'hydrogène et du solvant, exaltation de l'activité par contact prolongé de l'acétone, nous amènent à émettre l'hypothèse qu'une certaine fraction de l'hydrogène s'adsorbe fortement sur le nickel au cours du temps. Cette chimisorption bloquerait une fraction de la surface active qui ne pourrait se libérer que par l'action chimique lente d'un accepteur tel que l'acétone. Il y aurait en quelque sorte empoisonnement de la surface par de l'hydrogène fortement lié et régénération par un accepteur en l'absence d'apport extérieur d'hydrogène. Cela étant admis, on peut expliquer le rôle du pH tel que nous l'avons mis en évidence . La désorption de l'hydrogène fortement lié est favorisée par un milieu neutre alors que la chimisorption, étape indispensable du mécanisme catalytique, l'est par un milieu alcalin.

Pour étayer notre hypothèse, il fallait trouver un moyen susceptible d'éliminer l'hydrogène fortement fixé sur le nickel avant son emploi. Pour cela nous nous sommes adressés à l'oxydation anodique que nous décrivons dans le chapître suivant.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DESORPTION ANODIQUE ET DE SON INFLUENCE SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE

Nous avons observé que la plus grande partie de l'hydrogène pouvait être désorbée du nickel RANEY par voie électrochimique. On réalise cette désorption par oxydation anodique de l'hydrogène fixé sur le nickel.

L'étude que nous avons faite a montré que cette méthode de désorption, si elle est bien conduite, ne détruit pas l'activité catalytique[39].

I - MODE OPERATOIRE

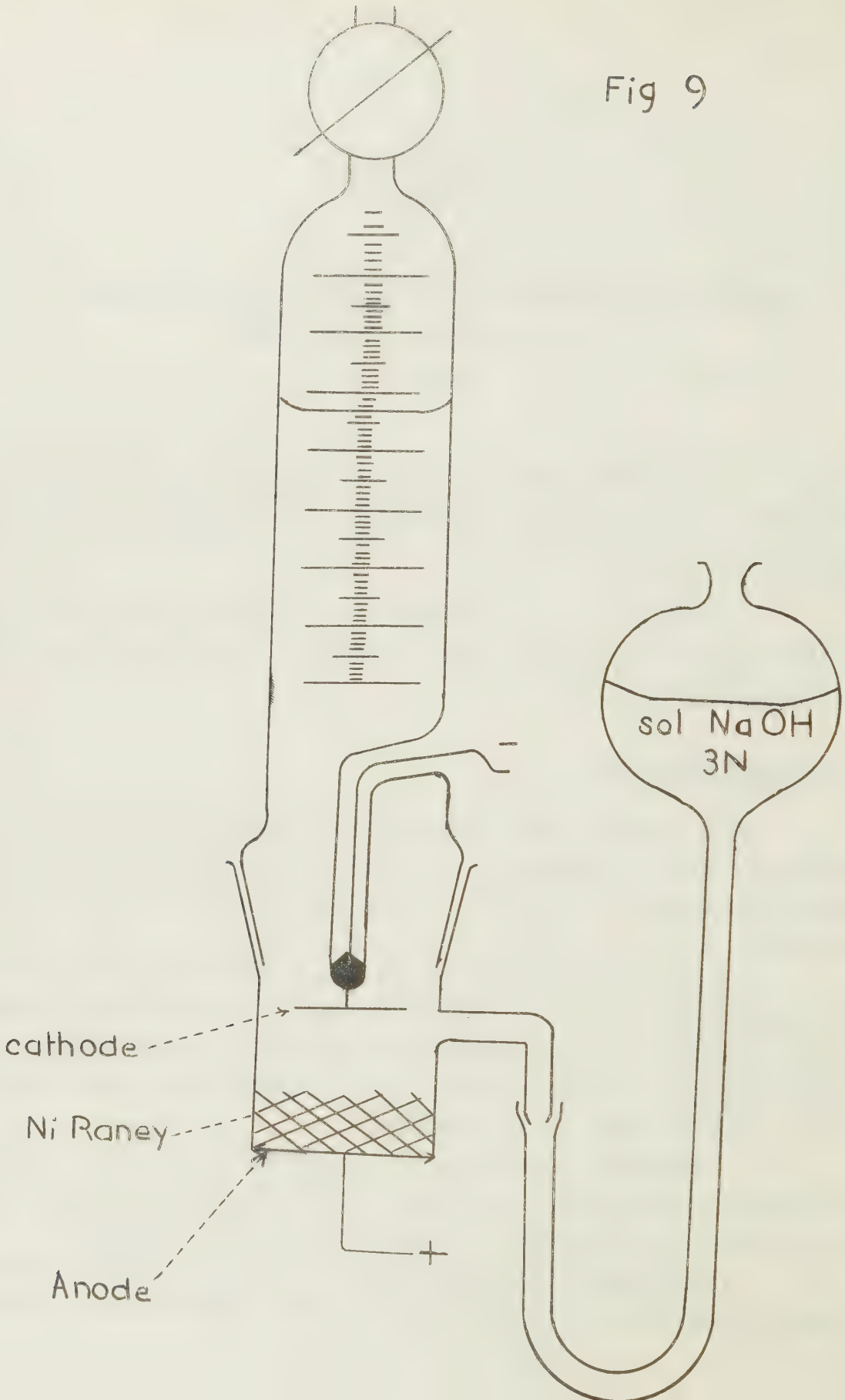
Le nickel RANEY est placé sur l'anode de l'appareil schématisé dans la figure (9). Cette anode est un disque de platine servant de fond à la cellule; l'étanchéité est assurée au moyen de piscéine.

La partie supérieure est une éprouvette graduée au bas de laquelle est fixé un deuxième disque de platine fonctionnant comme cathode. Les deux parties de la cellule sont reliées par un rodage conique. L'électrolyte est une solution de soude 3N, introduit à l'aide d'une contre-burette.

Lorsqu'on établit une différence de potentiel constante d'environ 2 volts entre les électrodes, on observe un dégagement d'hydrogène à la cathode et rien ne se dégage à l'anode.

Le volume d'hydrogène recueilli dans l'éprouvette graduée permet de mesurer la quantité équivalente d'hydrogène consommé sur

Fig 9



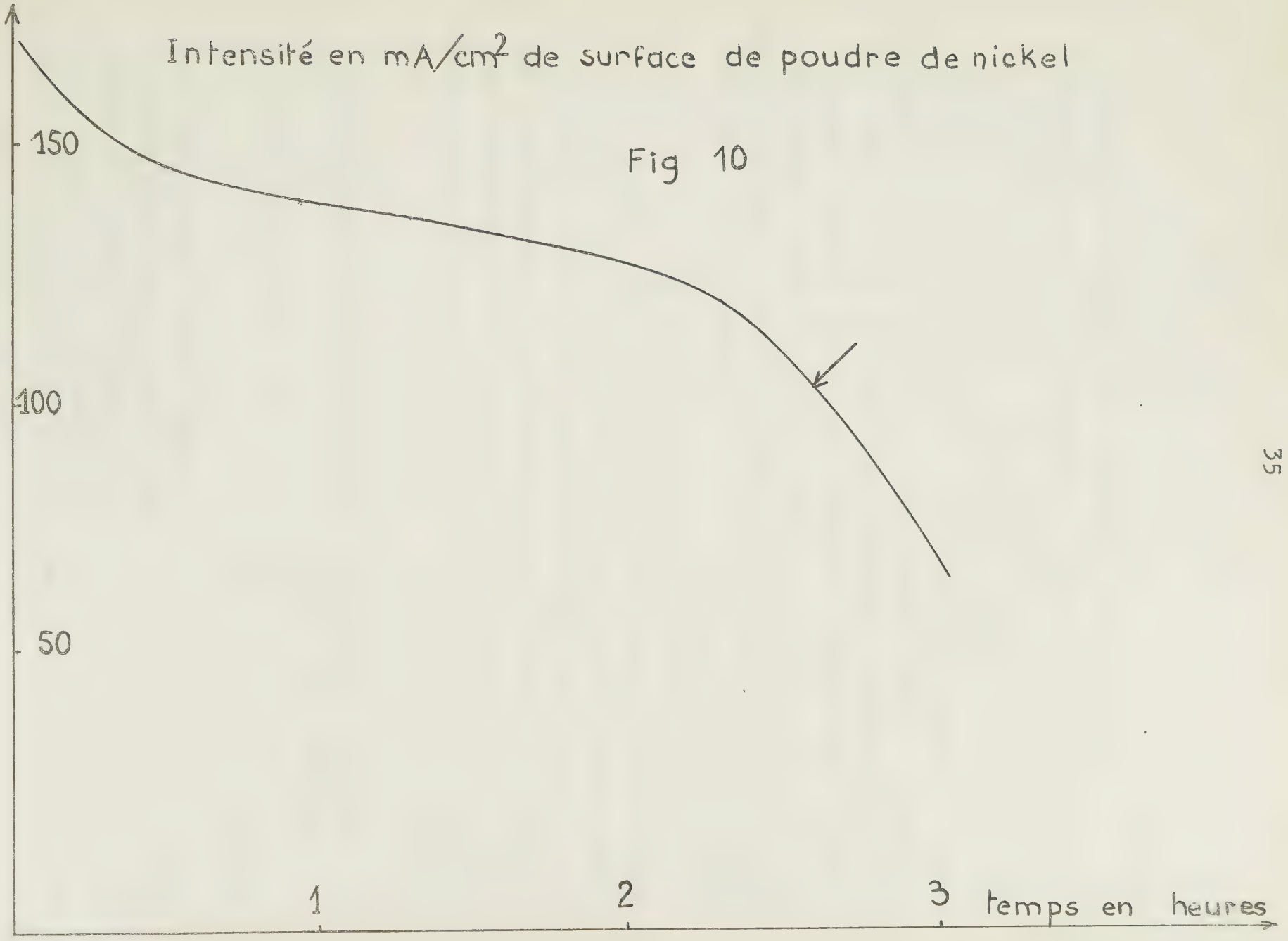

Intensité en mA/cm² de surface de poudre de nickel
150
100
50
1
2
3
temps en heures

Fig 10

le nickel.

Si on maintient constante la différence de potentiel et si on enregistre l'intensité du courant, on obtient la courbe de la fig.(10). Celle-ci présente bientôt un palier légèrement incliné puis s'infléchit brutalement. Si l'oxydation anodique est poursuivie au-delà du palier, elle concerne alors le catalyseur et détruit progressivement et irréversiblement son activité. Au cours de l'électrolyse limitée au palier, on recueille environ 120 cm^3 d'hydrogène par gramme de nickel, ce qui correspond à une quantité équivalente d'hydrogène initialement fixé sur le nickel de RANEY. Ce volume est en accord avec les valeurs données par MOZINGO[12], FRIEDLIN[18] et SOKOLSKII[36], mais supérieur à celui obtenu par EMMETT[20] qui désorbe le catalyseur à 500°C sous vide et ne trouve que 80 cm^3.

En arrêtant l'oxydation anodique juste après l'infléchissement de la courbe d'intensité, on obtient un nickel qui après séchage peut être mis au contact de l'air. Il ne résulte de ce contact qu'un léger échauffement. Cela prouve la responsabilité de l'hydrogène dans le phénomène de la pyrophoricité. De plus, un tel catalyseur séché et exposé à l'air, est capable de retrouver toute son activité suivant un processus que nous décrirons plus loin[38].

II - ETUDE DE L'ACTIVITE DU NICKEL RANEY DESORBÉ ANODIQUEMENT ET MAINTENU SOUS LIQUIDE .

Nous opérons comme précédemment et procédons à des tests successifs d'activité à pH 12.

Dès le début de l'agitation du nickel désorbé dans le solvant pur on observe une reprise rapide et importante d'hydrogène (50 cm^3/g) (courbe 1, fig.13). Après une heure d'agitation le catalyseur fixe encore un peu d'hydrogène à une vitesse à peine mesurable et nous effectuons une première addition de 2 cm^3 d'acé-

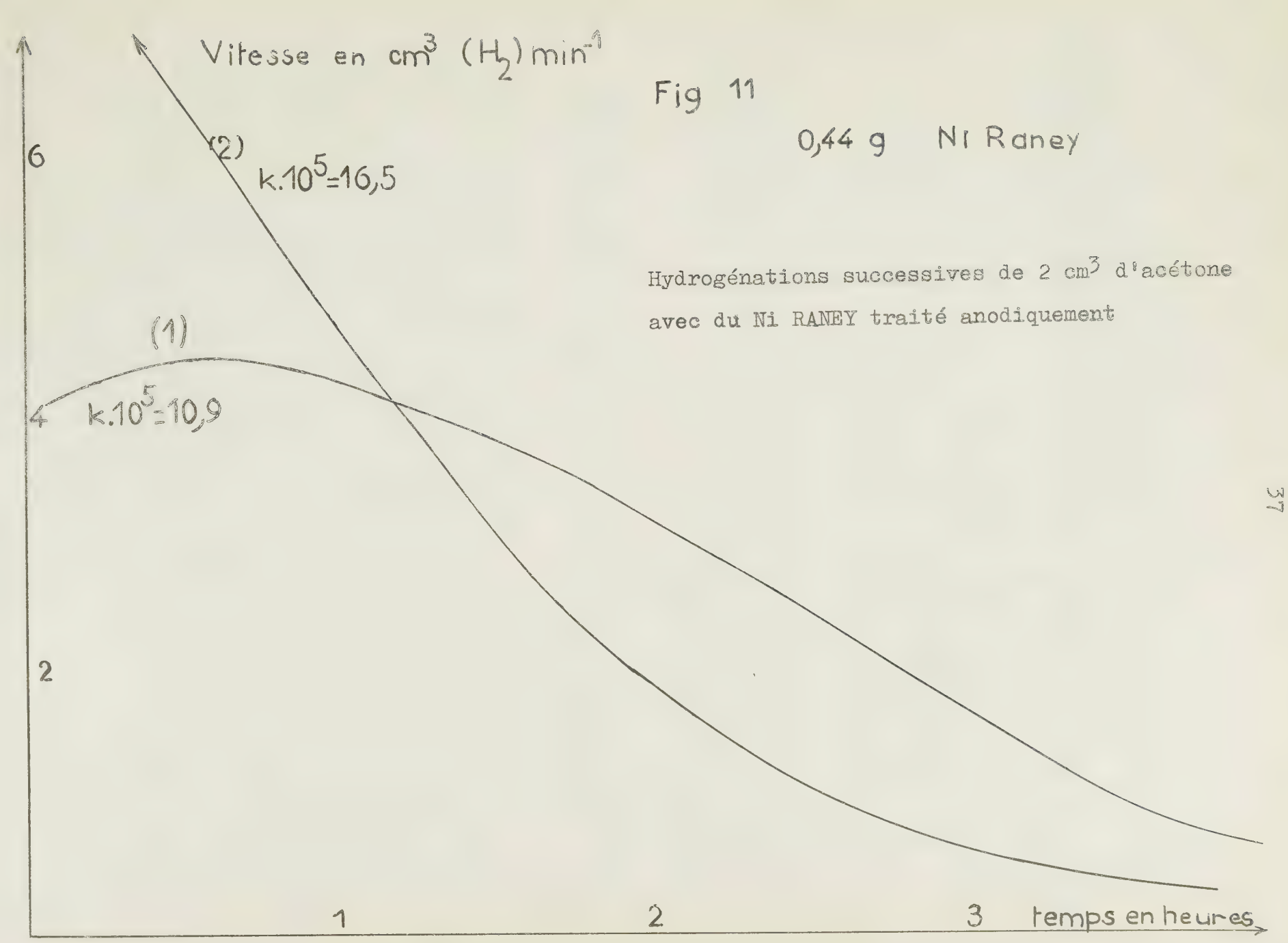


Fig 11

0,44 g Ni Raney

Hydrogénations successives de 2 cm^3 d'acétone avec du Ni RANEY traité anodiquement

tone. On obtient la courbe 1 de la figure 11.

Le catalyseur passe par un maximum d'activité, laquelle décroît ensuite, comme le montre les résultats rassemblés dans le tableau V.

Tableau V

t en heures	1	4	15	20	40
k. 10^5	10,9	14,5	16,5	15,6	14,0

Les valeurs de la vitesse spécifique rapportées à 1 g de catalyseur indiquent une activité 4 à 5 fois supérieure à celle du catalyseur ordinaire dont les valeurs sont données dans le tableau I et sont comparées dans la figure 12.

III - ACTIVITE DU NICKEL RANEY DESORBÉ ANODIQUEMENT, SÉCHÉ ET CONSERVÉ A L'AIR.

Du nickel RANEY désorbé par voie électrochimique, est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité puis est séché sous vide à 50°C. Lors de sa mise à l'air, un léger échauffement est observé. La poudre métallique séchée est conservée à l'air pendant 3 jours. Un échantillon est alors prélevé, et mis en solution aqueuse alcaline (pH 12) en vue d'étudier son activité. Alors que le nickel maintenu sous liquide après désorption anodique reprend rapidement l'hydrogène dès le début de l'agitation (courbe 1.fig.13) , cet échantillon de nickel reprend de l'hydrogène suivant la courbe 2 (fig. 13), la fixation rapide n'apparaissant qu'après 1 heure environ d'agitation à 20°C. Notons qu'une légère augmentation de la température (50°C au lieu de 20°C) réduit considérablement ce retard.

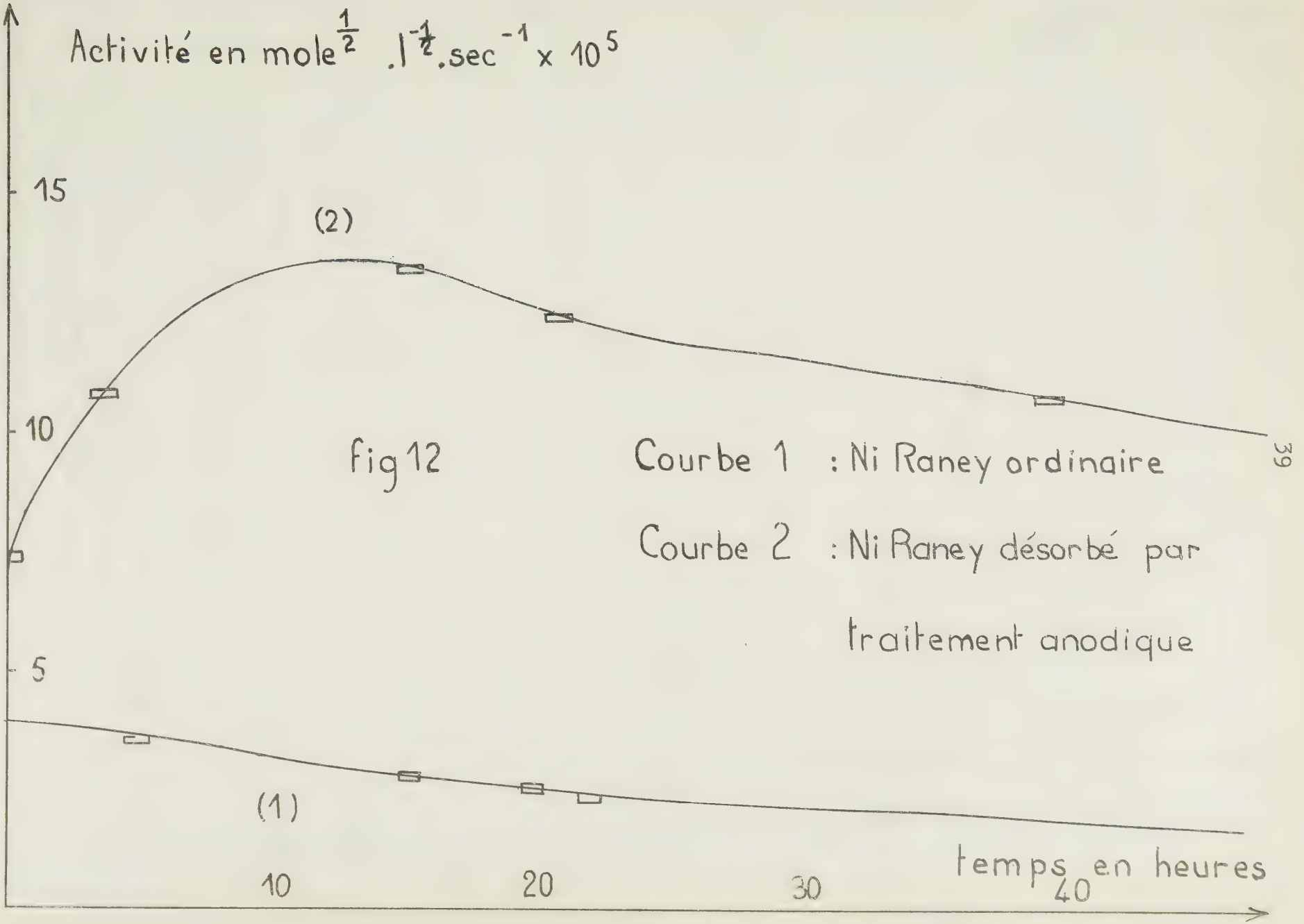


fig 12

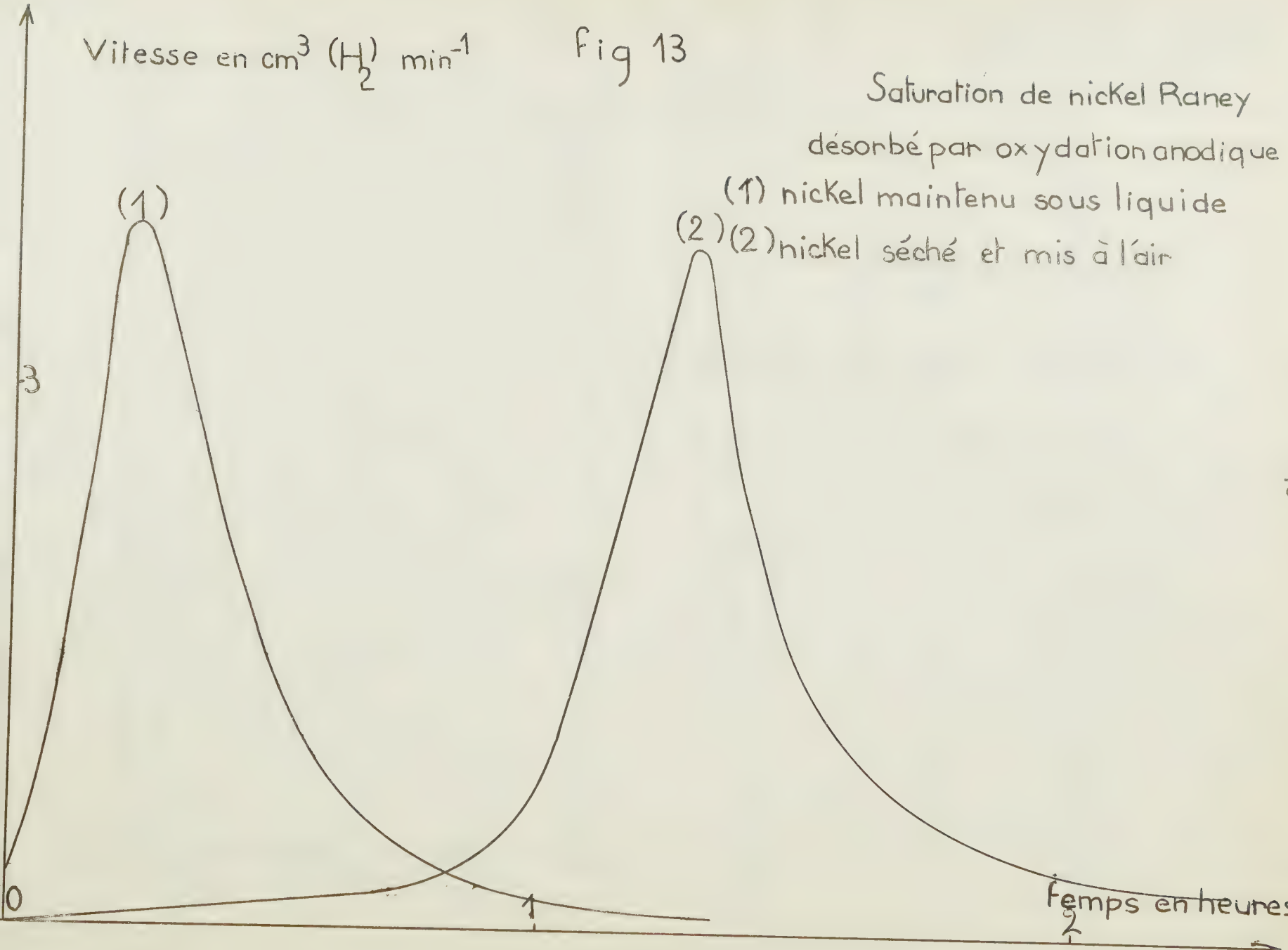
Courbe 1 : Ni Raney ordinaire

Courbe 2 : Ni Raney désorbé par traitement anodique

Vitesse en cm^3 (H_2) min^{-1}

Fig 13

Saturation de nickel Raney
désorbé par oxydation anodique
(1) nickel maintenu sous liquide
(2) nickel séché et mis à l'air



Dès que s'est produite la fixation d'hydrogène, l'activité catalytique se manifeste progressivement et le catalyseur se comporte de la même façon que s'il avait été maintenu sous liquide. Après 20 heures d'agitation, il atteint le maximum d'activité : $k. 10^5 = 12,0$.

Si le nickel est testé après 1 mois d'exposition à l'air au lieu de 3 jours, la fixation d'hydrogène qui conditionne la reprise de l'activité catalytique, se produit plus difficilement. Il faut opérer à 50°C pour que la fixation d'hydrogène commence au bout d'une heure.

L'étude thermogravimétrique du séchage sous vide du nickel RANEY désorbé par voie électrochimique, montre vers 150°C une perte de poids importante due à la désorption d'eau. Cette eau adsorbée assure une protection au moins temporaire de la surface du nickel. C'est elle qui permet la fixation d'hydrogène et la restauration de l'activité catalytique, car un nickel séché sous vide à température plus élevée et ayant ainsi perdu l'eau adsorbée, ne fixe plus d'hydrogène et reste inactif.

IV - CONCLUSIONS .

Les travaux résumés dans ce chapître montrent :

1) que notre méthode de désorption électrochimique permet d'obtenir un nickel non pyrophorique

2) que ce nickel, loin d'avoir perdu ses propriétés catalytiques devient bientôt bien plus actif qu'un échantillon fraichement préparé par attaque alcaline et conserve longtemps cette grande activité.

L'exaltation de l'activité ne peut être liée à la quantité d'hydrogène fixée par le nickel avant sa mise en oeuvre en catalyse. Les courbes de la fig. 13 révèlent en effet que le nickel

désorbé électrochimiquement ne reprend que 50 cm^3 d'hydrogène par gramme alors que le traitement anodique en a extrait 120 cm^3.

Force est donc d'admettre qu'une fraction importante de l'hydrogène fixé par un nickel de RANEY lors de sa préparation est non seulement inactif en catalyse parce que non transférable au substrat hydrogénable, mais nuisible au transfert du reste de l'hydrogène.

Il est maintenant bien établi qu'une chimisorption trop énergique de l'hydrogène par une phase active donc à fortiori la formation d'une "combinaison" bi- ou tridimensionnelle du type $Ni^- H^+$, sont incompatibles avec une bonne activité catalytique. Le traitement anodique du nickel RANEY est évidemment capable de détruire cette combinaison et par là de désorber complètement l'hydrogène par le jeu des équilibres.

$$H_{2(a)} \rightleftharpoons 2\,H_{(a)} \rightleftharpoons 2\,H^+_{(a)} + 2\,e$$

La fixation ultérieure d'hydrogène se limiterait essentiellement aux deux premières étapes de ces chimisorptions

$$H_{2(g)} \rightleftharpoons H_{2(a)} \rightleftharpoons 2\,H_{(a)}$$

laissant ainsi les lacunes électroniques de la couche d du nickel, lacunes libérées par le traitement électrochimique.

CHAPITRE IV

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES TEXTURALES DU NICKEL RANEY

Les études précédentes nous ont montré que le nickel RANEY, fraichement préparé de l'alliage, contient de l'hydrogène lié au nickel sous au moins deux formes différentes:

D'une part l'hydrogène forme avec le nickel une véritable combinaison chimique, probablement de caractère ionique. Notamment lors de l'attaque de l'alliage par la soude, il se substitue en quelque sorte à des atomes d'aluminium. D'autre part il est adsorbé chimiquement de manière moins énergique, ce qui permet son transfert au substrat hydrogénable dans une opération catalytique. Mais il est évident que toutes les formes de fixation donnent continuellement lieu à échange

$$H_{2(g)} \rightleftharpoons H_{2(a)} \rightleftharpoons 2\,H_{(a)} \rightleftharpoons 2\,H^{+}_{(a)} + 2\,e^{-}$$

les protons pouvant de plus s'insérer dans le réseau métallique. Le traitement anodique, décrit au chapitre précédent, constitue une méthode efficace d'élimination complète de l'hydrogène fixé par le nickel RANEY.

La possibilité d'obtenir du nickel RANEY complètement désorbé nous permet ainsi d'aborder l'étude de ce catalyseur sous un angle nouveau et les quelques observations que nous avons faites, pourraient contribuer à une meilleure connaissance de ce solide.

A - Techniques expérimentales

En plus des méthodes expérimentales précédemment décrites (test d'activité ou d'adsorption en phase liquide et cellule de désorption électrochimique) nous utilisons un appareillage volumétrique qui nous permet de mesurer la surface d'échantillons de nickel par la méthode B.E.T., d'étudier l'adsorption d'hydrogène sur ces mêmes échantillons et de procéder à des études de désorption par traitement sous vide à des températures croissantes.

L'échantillon de nickel à étudier est placé dans la cellule représentée en détail dans la figure 15. Cette cellule s'adapte sur l'appareil de la figure 14 au moyen d'un rodage sphérique. Dans tous les cas la poudre de nickel y est introduite en suspension dans l'eau distillée à l'aide d'un entonnoir et séché "in situ" Avant de fermer la cellule au moyen de son bouchon dont la forme diminue le plus possible le volume mort, on élimine au maximum l'eau surnageante. Le robinet de la cellule permet de faire le vide soit par les deux faces du verre fritté, soit seulement par le fond de la cellule à travers le verre fritté. Cette deuxième possibilité n'est utilisée que lorsque, la poudre étant sèche, une désorption brutale, en se produisant, risque de disperser la poudre dans tout l'appareil.

Enfin un dispositif de pompage et de récupération des gaz est utilisé pour les études de désorption. Cet appareil qui a été mis au point par PUDDINGTON[40], comprend une pompe à diffusion de mercure prolongée par une trompe à chute. Le gaz est recueilli dans la burette graduée B et la lecture de la pression est faite à l'aide du tube C. L'originalité de ce montage réside dans la position du corps de pompe qui est situé à environ 40 cm au dessus du bouilleur de mercure. Le mercure, déplacé de la burette graduée par le gaz collecté, est siphoné dans le bouilleur de la pompe que l'on prévoit donc suffisamment grand et dans le tube de lecture C.

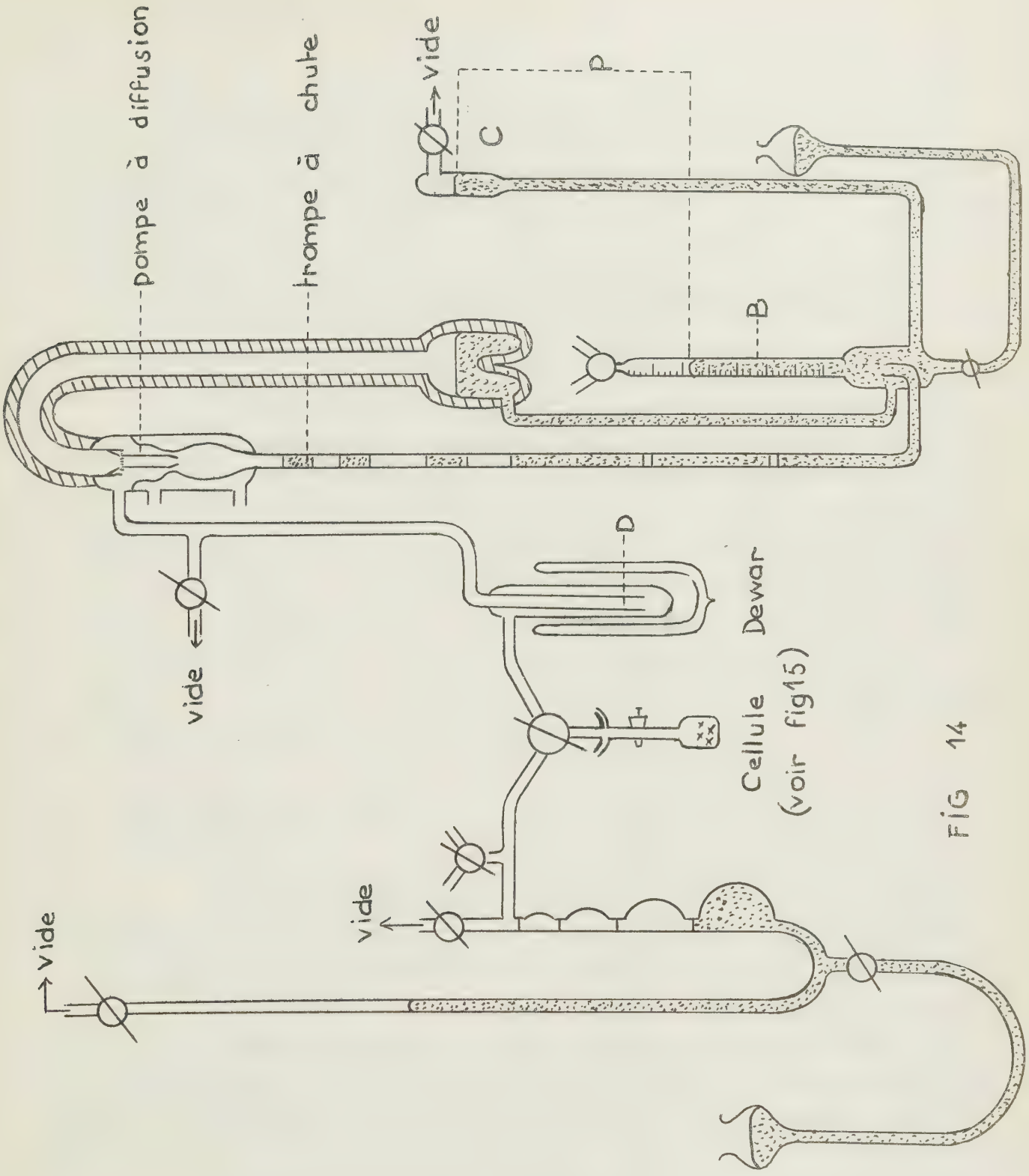

pompe à diffusion
trompe à chute
vide
C
P
B
D
vide
vide
vide
Cellule Dewar
(voir fig15)

FIG 14

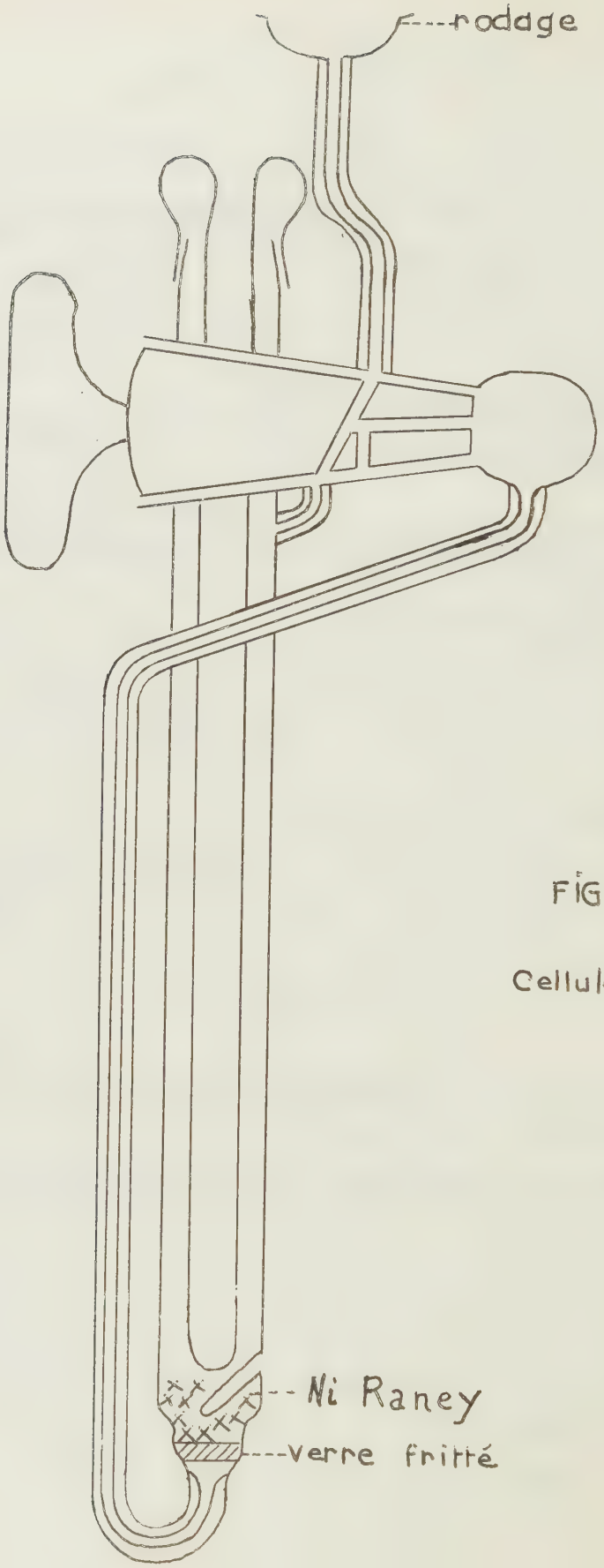


FIG 15

Cellule

En calorifugeant avec soin la colonne surmontant le bouilleur, cette pompe fonctionne de la même façon et avec la même puissance de chauffage qu'une pompe à diffusion de mercure ordinaire.

B - Etude de l'évolution de la surface du nickel RANEY

1 - Mesure des surfaces spécifiques par la méthode B.E.T.

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des surfaces spécifiques, la plus satisfaisante semble être la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER appelée méthode B.E.T.[41]. Elle consiste à tracer l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide étudié à une température voisine du point d'ébullition de l'adsorbat. Le problème de la mesure de surface se ramène à la détermination sur l'isotherme, du point correspondant à une couche unimoléculaire complète. L'adsorbat que nous avons utilisé est l'azote et la mesure de surface a été faite par la méthode volumétrique dans l'appareil de la figure 14 [42,43].

2 - Evolution de la surface du nickel RANEY en fonction de la température.

Un échantillon fraichement préparé, d'environ 1 g de nickel RANEY, est d'abord lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité, puis disposé dans la cellule (fig. 15) préalablement tarée. Il est d'abord séché sous vide puis chauffé toujours sous vide pendant 5 heures à une température donnée avant de procéder à la mesure de surface. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI et comparés aux résultats obtenus par KOKES et EMMETT [20].

Bien que ces auteurs n'aient pas indiqué la durée de leurs traitements thermiques, il semble que leur catalyseur soit plus stable que le nôtre[46,47]. Ils attribuent cette stabilité[45]

Tableau VI

Traitement thermique de 5 heures à	Surface spécifique m^2/g	Surface spécifique obtenue par KOKES et EMMETT en m^2/g
25°C	.....	 76
100°	72	
200°	54,5	
250°C	.....	 64
300°	48	
400°	32	
480°C	.....	 35
500°	15	

à la présence d'alumine formée par hydrolyse de l'aluminate de sodium qu'engendre l'attaque de l'alliage.

3 - Evolution de la surface du nickel RANEY désorbé par voie électrochimique.

Les échantillons de nickel étudié dans ces mesures de surface sont issus de la même préparation et ont subi le même traitement de désorption électrochimique. Comme le nickel RANEY non traité, il est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité persistante puis séché et traité sous vide.

Les résultats obtenus sont portés sur la courbe 2 de la figure 16 et dans le tableau VII où ils sont de plus comparés à ceux du nickel RANEY non traité (courbe 1, figure 16).

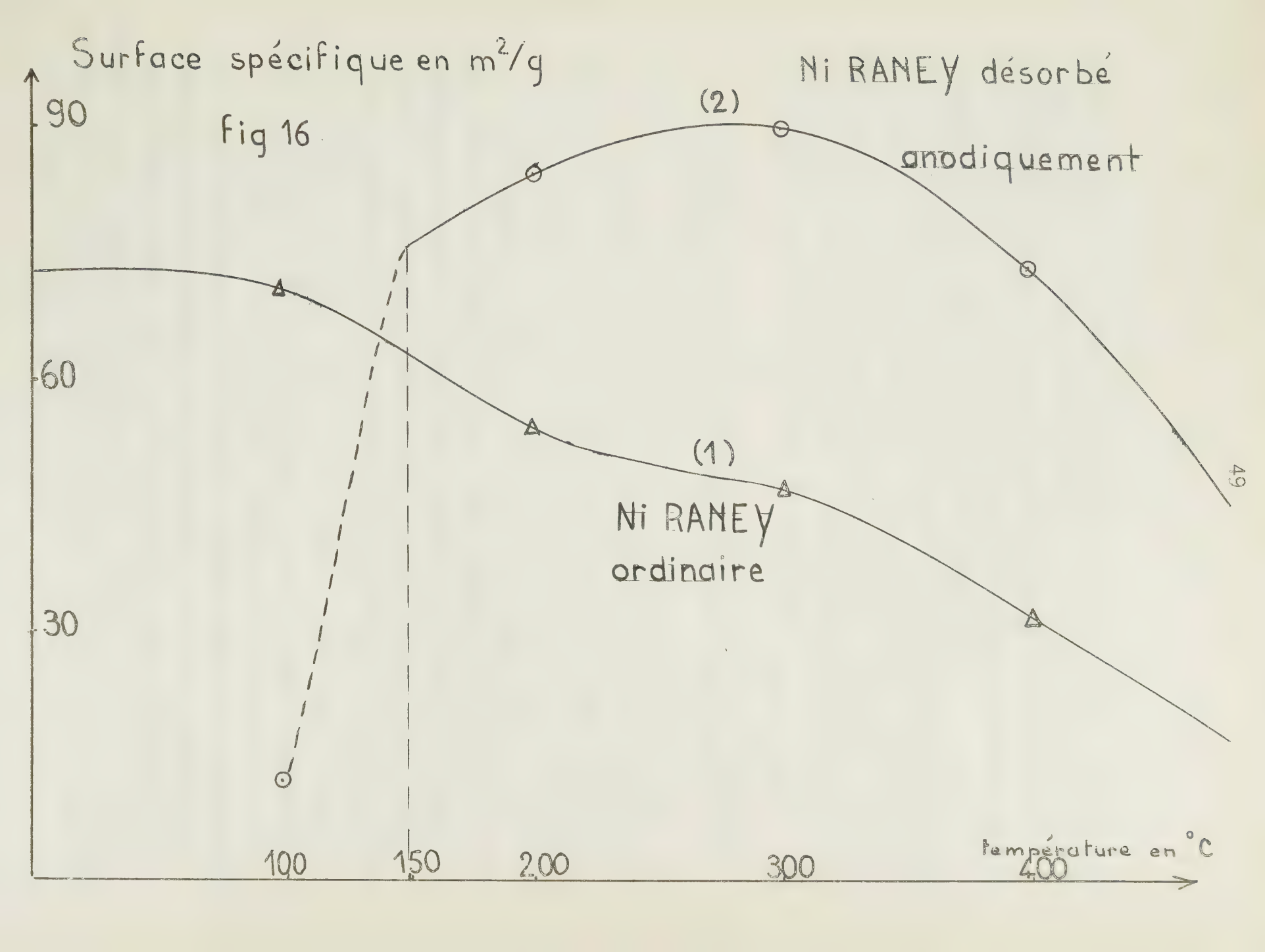

Surface spécifique en m^2/g
Ni RANEY désorbé
anodiquement
(2)
(1)
Ni RANEY
ordinaire
90
60
30
100
150
200
300
400
température en °C

Fig 16

Tableau VII

Température	Durée du traitement thermique en heures	Surface Spécifique en m^2/g	
		Ni Raney désorbé par voie électrochimique	Ni Raney non traité
100°	5	12	72
	20	28	
200	5	85	54,5
300	5	91	48
400	5	74	32
500	5	33	15

Ils montrent que le nickel RANEY non désorbé a sa surface spécifique maximale après avoir été traité sous vide à 100°, puisque la surface des échantillons traités à plus haute température décroît régulièrement. Par contre, le catalyseur préalablement désorbé par voie électrochimique, après un séchage sous vide à 100° parait avoir une surface spécifique bien plus faible. Or il est évident que la désorption anodique ne saurait entrainer un frittage du métal. Mais un examen plus poussé de ce nickel révèle que ce dernier retient encore plus de 5 % de son poids d'eau. Celle-ci ne se désorbe qu'au delà de 150°C et le fait alors très brutalement. On peut en conclure que la faible valeur de la surface observée après séchage à 100°C est due à la présence de ces molécules d'eau fortement fixées. Celles-ci peuvent l'être de deux façons: hydratation d'un oxyde superficiel formé au cours du traitement anodique ou chimisorption sur les sites métalliques. Nous

penchons pour cette dernière hypothèse car comme nous l'avons déjà signalé, seul le nickel RANEY séché à 50°C recouvre toute son activité, alors qu'après séchage à 150°C c'est-à-dire après départ de l'eau qu'il retenait encore, il s'échauffe plus fortement lorsqu'on le met à l'air et perd toute activité catalytique.

On peut donc conclure que le nickel, désorbé anodiquement et séché, a ses sites protégés de l'oxydation par de l'eau chimisorbée, cette eau étant progressivement déplacée, comme nous le montre l'étude suivante, à la suite de la resaturation en hydrogène (fig. 13) et de la reprise de l'activité catalytique.

C - Etude de quelques propriétés texturales reliées à l'activité catalytique du nickel RANEY

Nous avons observé et comparé l'évolution de l'activité catalytique du nickel RANEY, sur des échantillons ayant subi ou non le traitement de désorption anodique. Nous avons vu (courbe 2 de la fig.11) que l'activité du catalyseur désorbé électrochimiquement présente d'assez grandes variations pendant les premières heures de fonctionnement et nous avons montré que le réactif à hydrogéner, l'acétone, n'est pas responsable de cette évolution.

Nous pensons que ces variations d'activité sont dues à l'action conjuguée de l'hydrogène et du solvant, ce que nous allons essayer de démontrer.

1 - Désorption du nickel RANEY ordinaire

Nous abordons ici d'un des aspects les plus controversés dans l'étude du catalyseur de RANEY. Pour certains auteurs, tels que KOKES et EMMETT, tout l'hydrogène fixé sur le métal, c'est-à-dire une centaine de centimètres cubes par gramme, doit pouvoir être désorbé par un traitement thermique sous vide. Pour d'autres,

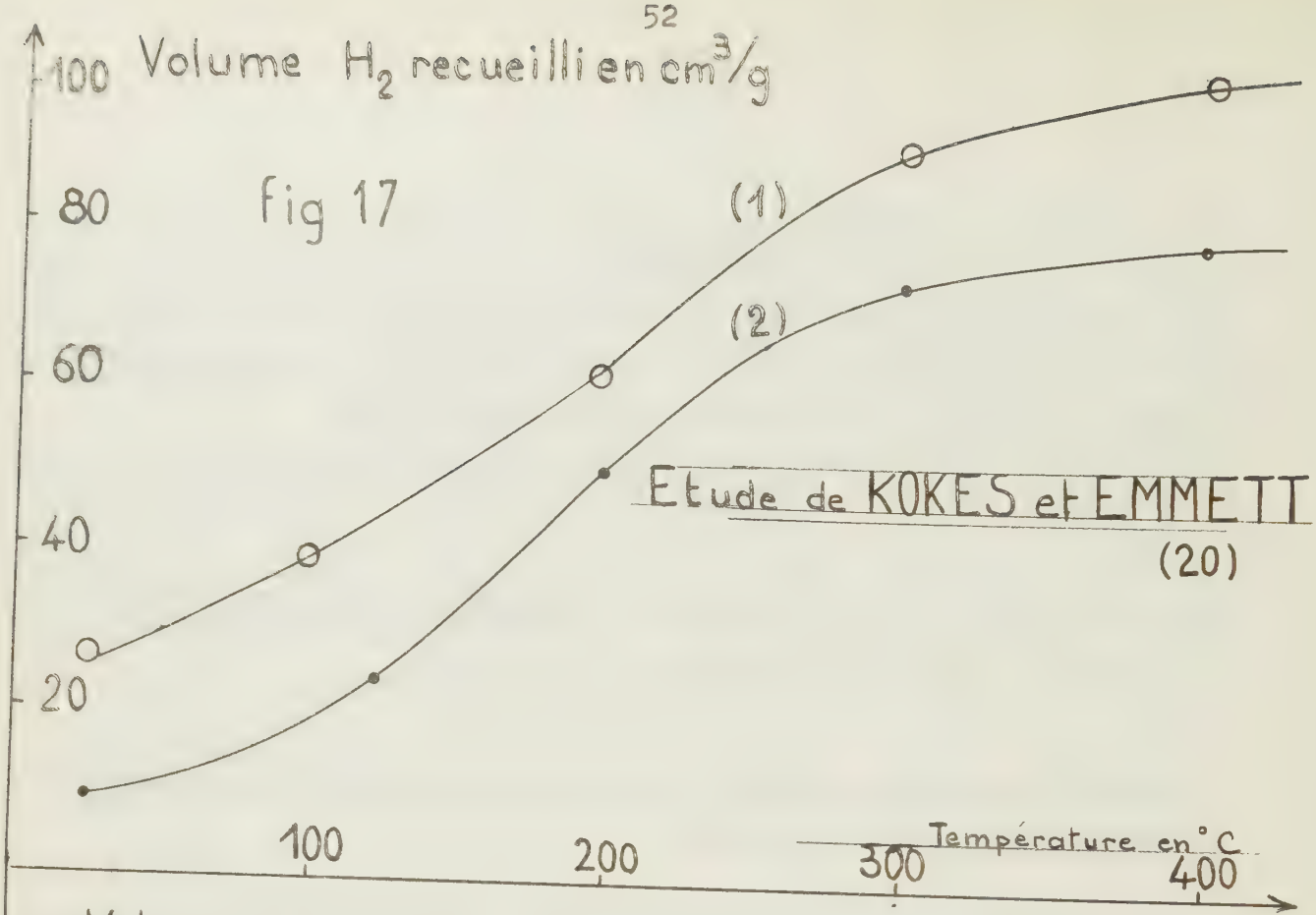


fig 17

Etude de KOKES et EMMETT (20)

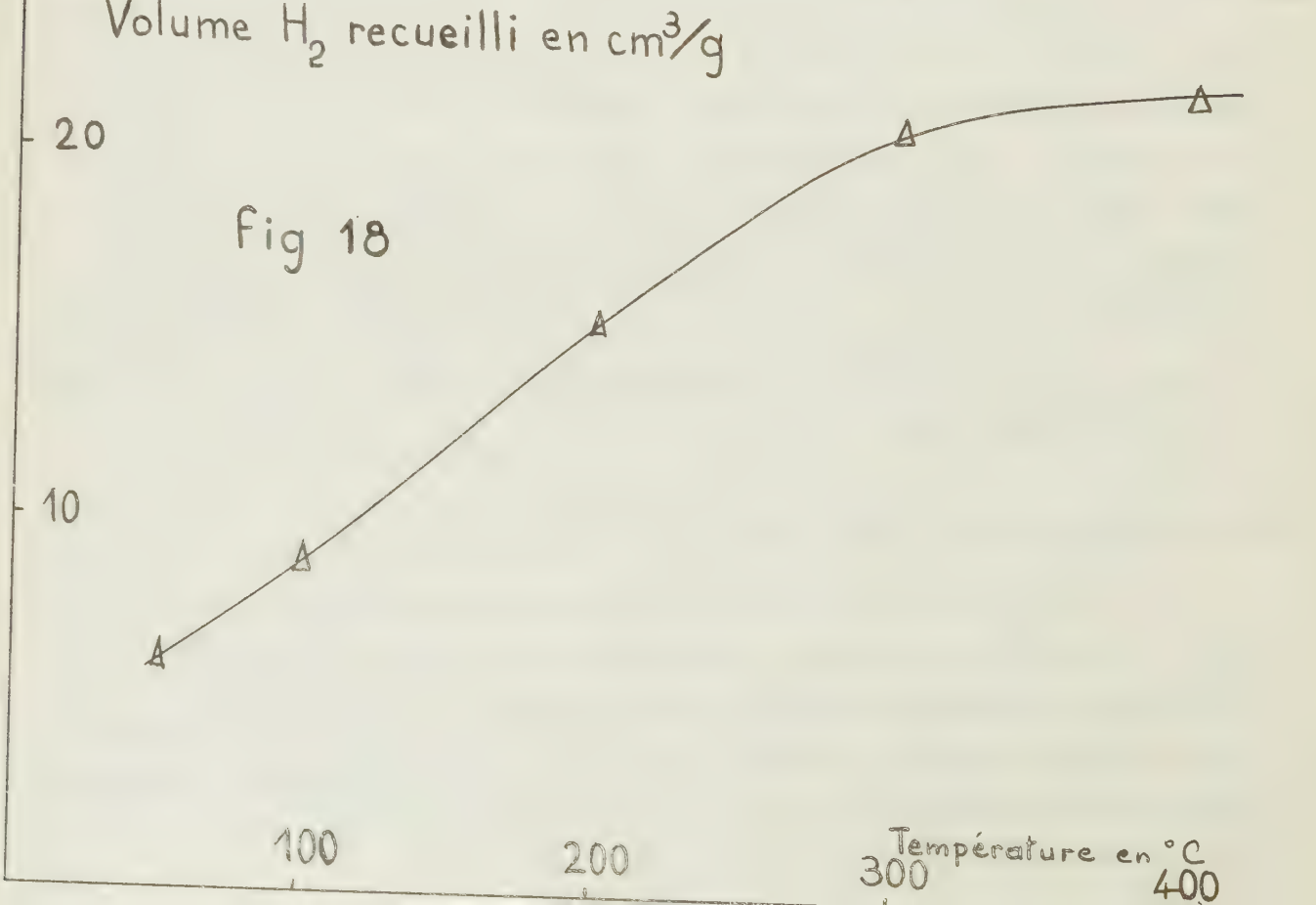


fig 18

tel que SWIETERING, la plus grande partie de l'hydrogène est irréversiblement fixée sur le nickel et seule une faible fraction, de l'ordre de 20 cm^3/g est désorbable. Nos résultats se rapprochent de ceux de ce dernier auteur, comme le montre la comparaison des figures 17 et 18 où nous reproduisons dans la première, 2 courbes de désorption publiées par EMMETT et dans la deuxième (fig.18), celle que nous avons obtenue en utilisant l'appareil de la figure 14[44]. Avec le nickel RANEY préparé comme nous l'avons dit plus haut, nous ne désorbons après chauffage à 500°C sous vide que 22 cm^3/g.

2 - Désorption du nickel RANEY désorbé par voie électrochimique et resaturé en hydrogène.

Nous avons montré que par traitement anodique, et par cette seule méthode, nous pouvions extraire de notre nickel RANEY une quantité d'hydrogène comprise entre 120 et 150 cm^3/g, quantité voisine de celle désorbée par traitement thermique sous vide dans les expériences de KOKES et EMMETT.

Le métal ainsi obtenu n'acquiert une bonne activité qu'après resaturation d'hydrogène (courbe 1 fig.13). De plus nous avons vu que l'activité évoluait dans le temps en passant par un maximum. Il est probable que l'activité catalytique est liée à la quantité d'hydrogène désorbable et non à la quantité totale du gaz fixé sur le métal.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé les expériences suivantes :

a/ Du nickel RANEY traité anodiquement est agité en milieu alcalin (pH 12) pendant 2 heures en présence d'hydrogène à 25°C. Comme nous l'avons vu, il fixe 45 à 50 cm^3/g et possède ensuite une bonne activité qui est toutefois nettement inférieure au

maximum qu'elle peut atteindre. Après lavage à l'eau distillée il est désorbé sous vide. Le tableau VIII donne le volume recueilli en fonction de la température. On voit que l'on ne peut extraire par cette méthode que 6 cm^3/g après chauffage à 200°C. Une élévation de température n'entraine aucun nouveau dégagement d'hydrogène (courbe 1, fig.19).

Tableau VIII

Température °C	50	100	200	300	400	500
Vol. H_2 : cm^3/g	5,3	5,7	6,0	"	"	"

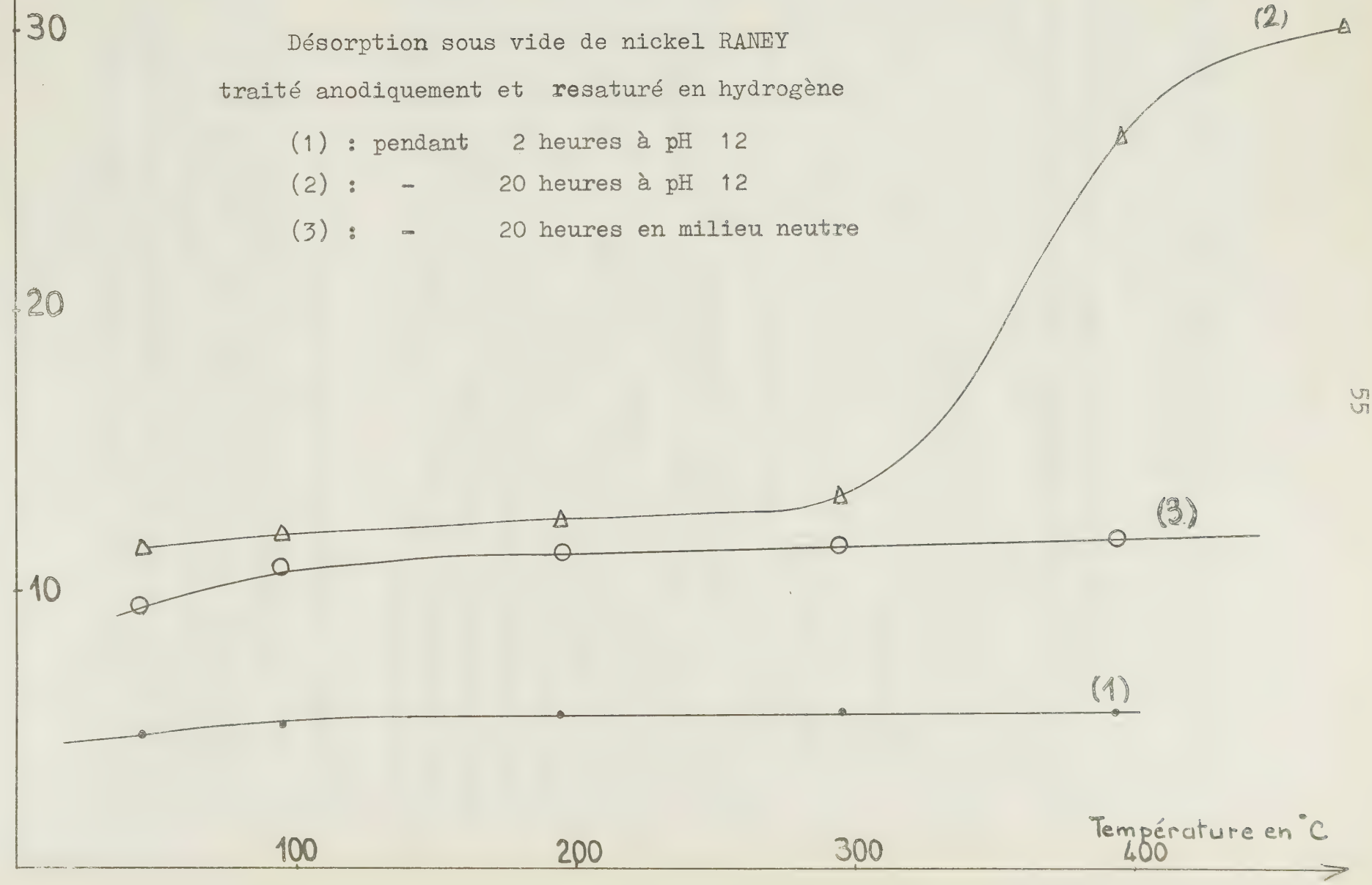
b/ Un autre échantillon est traité comme précédemment mais pendant 20 heures. Un tel traitement a pour effet de lui donner son maximum d'activité (courbe 2, fig.11). Au cours de ces 20 heures d'agitation le nickel a d'abord fixé rapidement une cinquantaine de cm^3/g d'hydrogène; puis plusieurs cm^3 sont fixés à une vitesse très lente et non mesurable avec l'appareil de la figure 1. Le nickel est alors lavé jusqu'à neutralité et désorbé sous vide. Le tableau IX donne le volume d'hydrogène recueilli en fonction de la température (courbe 2, fig. 19).

Tableau IX

Température °C	50	100	200	300	400	500
Vol. H_2 : cm^3/g	12,1	12,6	13,0	13,9	26,9	31,1

On remarque que jusqu'à 200°C, le volume désorbé est le double de celui obtenu avec l'échantillon précédent, traité après seulement

Volume H_2 recueilli en cm^3/g Fig 19



2 heures d'agitation. De plus, vers 350°C, s'observe un important dégagement d'hydrogène.

c/ Un essai identique au précédent est effectué en milieu neutre. Les volumes d'hydrogène recueillis sont donnés dans le tableau X

Tableau X

Température °C	50	100	200	300	400	500
Vol. H_2 : cm^3/g	9,9	11,2	11,7	12,0	12,1	12,4

On observe qu'aux températures élevées, la désorption est nettement plus limitée que dans le cas d'une saturation en milieu alcalin. Il y correspond une activité catalytique bien inférieure, en milieu neutre, à celle mesurée à pH 12.

De ces résultats, que résume la figure 19, nous pouvons conclure en accord avec les travaux de SMITH, CHADWELL et KIRSLIS que l'activité croît avec la quantité d'hydrogène réversiblement chimisorbée sur le nickel RANEY. Nous ne pouvons pas cependant, comme ces auteurs, affirmer qu'il y ait proportionnalité entre ces deux phénomènes.

3 - Etude de l'évolution de la surface

Nous avons mesuré la surface spécifique d'échantillons de nickel RANEY désorbé anodiquement puis resaturé en hydrogène en milieu légèrement alcalin (pH 12). Les échantillons de nickel après lavage à l'eau distillée sont placés dans la cellule de la figure 15 où ils sont séchés puis chauffés sous vide soit à 100°C, soit à 200°C .

Tableau XI

Traitement de 5 heures à	Surface spécifique en m^2/g			
	Ni RANEY non traité	Ni RANEY traité par voie électrochimique		
		non saturé en hydrogène	saturé 2 heures en hydrogène	saturé 20 heures en hydrogène
100°C	72	12	26	42
200°C	55	85	47	45

Nous avons déjà montré que l'accroissement de la surface observée sur le nickel traité anodiquement avec la température du traitement sous vide peut s'expliquer par le départ d'eau adsorbée. Quant à la diminution de la surface du nickel ordinaire lorsqu'on élève la température, elle peut être dûe à la coalescence des grains et au frittage que favorise la présence d'hydrogène. Il est donc normal que la valeur obtenue après séchage à 200°C soit plus faible dans le cas du catalyseur ordinaire que dans celui d'un catalyseur complètement désorbé. A l'appui de cette thèse nous remarquons que la surface du nickel traité diminue fortement après séchage à 200°C s'il a été resaturé en hydrogène (47 et 45 m^2/g).

Un second résultat intéressant concerne l'augmentation de la surface spécifique mesurée après séchage sous vide à 100°C, que le nickel traité anodiquement acquiert du fait de sa saturation en hydrogène. Cette augmentation (12 puis 26 et 42 m^2/g) confirme notre hypothèse du déplacement, par des molécules d'hydrogène, de l'eau chimisorbée dont la présence interdit à l'azote d'accéder à -196°, à la majeure partie de la surface réelle du nickel.

En résumé, la resaturation du nickel traité anodiquement peut mettre en jeu une série d'équilibre du type

$$H_{2(g)} + H_2O_{(a)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + H_{2(a)}$$

$$H_{2(g)} \rightleftharpoons H_{2(a)} \rightleftharpoons 2\,H_{(a)} \rightleftharpoons 2\,H^+_{(a)} + 2\,e^-$$

Comme le pH du milieu influe aussi sur la quantité d'hydrogène désorbable par traitement thermique sous vide, il faut ajouter à ces équilibres

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons OH^-_{(diss)} + H^+_{(a)}$$

un milieu alcalin favorisant le passage en solution de protons adsorbés et modifiant ainsi le potentiel d'électrode du nickel comme le montrent les mesures faites par AUBRY[17] et KAGAN[37].

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'HYDROGENE

Nous avons déjà mis en évidence les caractères essentiels de l'adsorption de l'hydrogène en milieu aqueux par le nickel RANEY, préalablement désorbé par traitement électrochimique. Nous allons compléter ici cette étude et la comparer aux résultats obtenus par adsorption en phase gazeuse sur des échantillons de nickel séché sous vide à différentes températures.

A - Adsorption d'hydrogène en milieu liquide

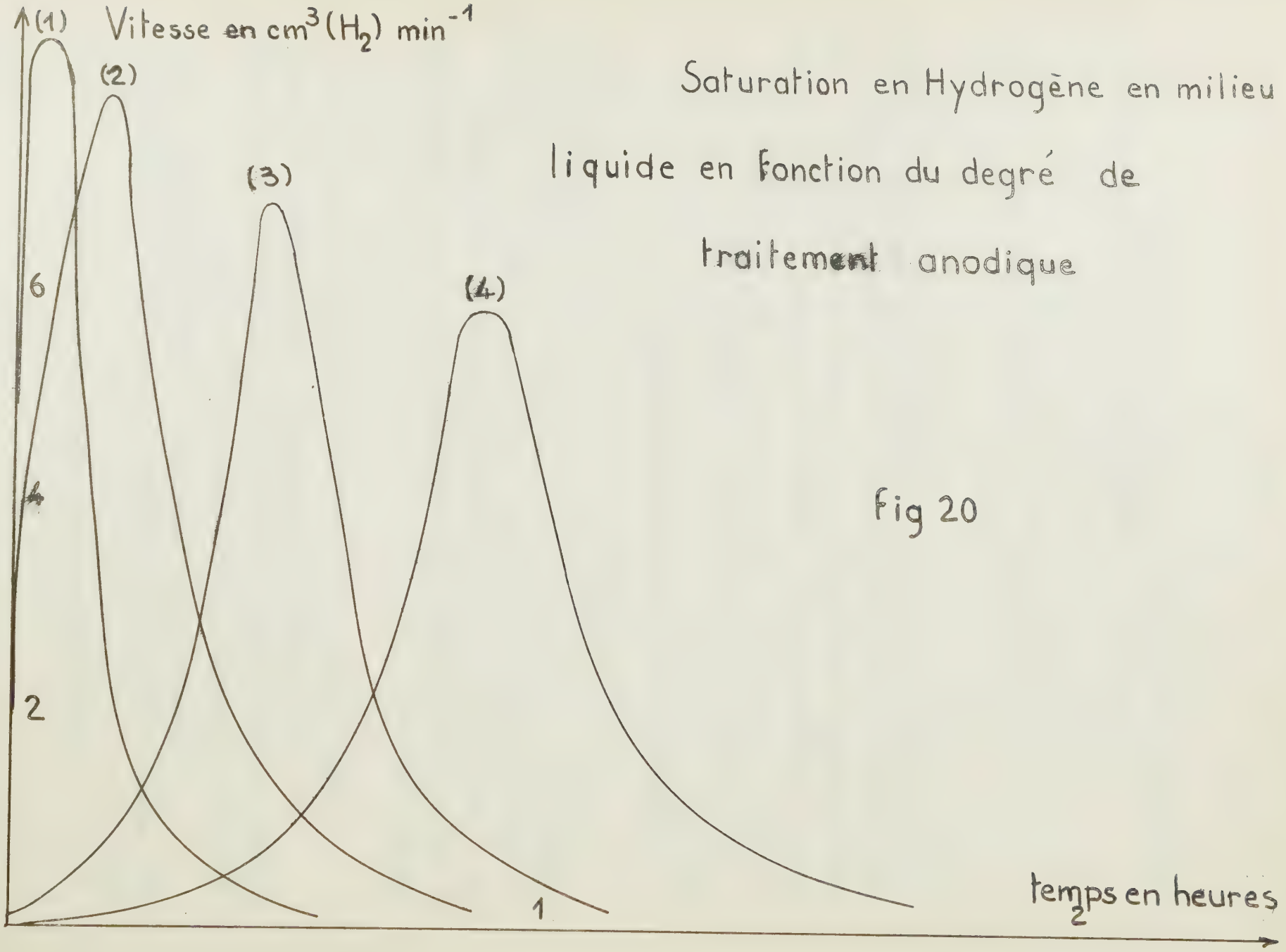
Cette étude est réalisée au moyen de l'appareil décrit au Chapître I et qui permet de mesurer la vitesse instantanée de fixation de l'hydrogène. Nous nous proposons d'examiner ici l'influence de quelques paramètres (degré de désorption électrochimique, pH, température) sur la cinétique de reprise de l'hydrogène. L'évaluation du volume d'hydrogène fixé est faite en intégrant la surface décrite.

1 - Etude en fonction du degré de désorption électrochimique.

Pour contrôler la désorption électrochimique du nickel RANEY nous avons choisi d'opérer avec une différence de potentiel constante et de suivre l'évolution de l'intensité.

Celle-ci, comme le montre la figure 10, décroît d'abord très peu de façon linéaire (pseudo-palier) puis bien plus rapidement.

Des prélèvements de nickel sont faits au cours de trai-



Saturation en Hydrogène en milieu liquide en fonction du degré de traitement anodique

Fig 20

tement et soumis à la resaturation en hydrogène par agitation en milieu aqueux dans les mêmes conditions de température (25°C) et de pH.

Dès le début de l'agitation, les échantillons, prélevés avant l'inflexion de la courbe d'intensité, donnent une cinétique extrêmement rapide de reprise d'hydrogène (courbes 1 et 2, fig.20).

Si le traitement anodique est poursuivi au delà de l'inflexion de la courbe d'intensité, les pics de saturation en hydrogène s'écartent de l'origine en même temps que se produit un étalement et un affaissement de la courbe (courbes 3 et 4, fig.20)

Les volumes d'hydrogène fixés dans ces différentes expériences varient peu (45 à 50 cm^3/g). Le volume maximum fixé est obtenu pour une courbe du type 2 avec 50 cm^3/g et diminue légèrement pour une courbe du type 4 avec un volume de 45 cm^3/g.

2 - Etude en fonction du pH de la solution.

Deux échantillons, soumis au traitement électrochimique dans les mêmes conditions, sont saturés en hydrogène l'un en milieu neutre (eau distillée), l'autre en suspension dans une solution de soude 3N. Nous n'avons pas noté de différence dans les volumes d'hydrogène fixés mais comme le montre la fig. 21, l'allure cinétique est différente. Une cinétique plus rapide est obtenue en milieu neutre, qu'en milieu alcalin. Nous remarquerons que cette différence s'observe d'autant mieux que la solution alcaline est plus concentrée et ne s'observe pas dans l'intervalle de pH(7-12) couvert par nos tests d'activité.

3 - Etude en fonction de la température.

Une faible élévation de température modifie de façon notable le mode de reprise de l'hydrogène. Pour des quantités égales de nickel, la reprise d'hydrogène est 3 fois plus rapide à

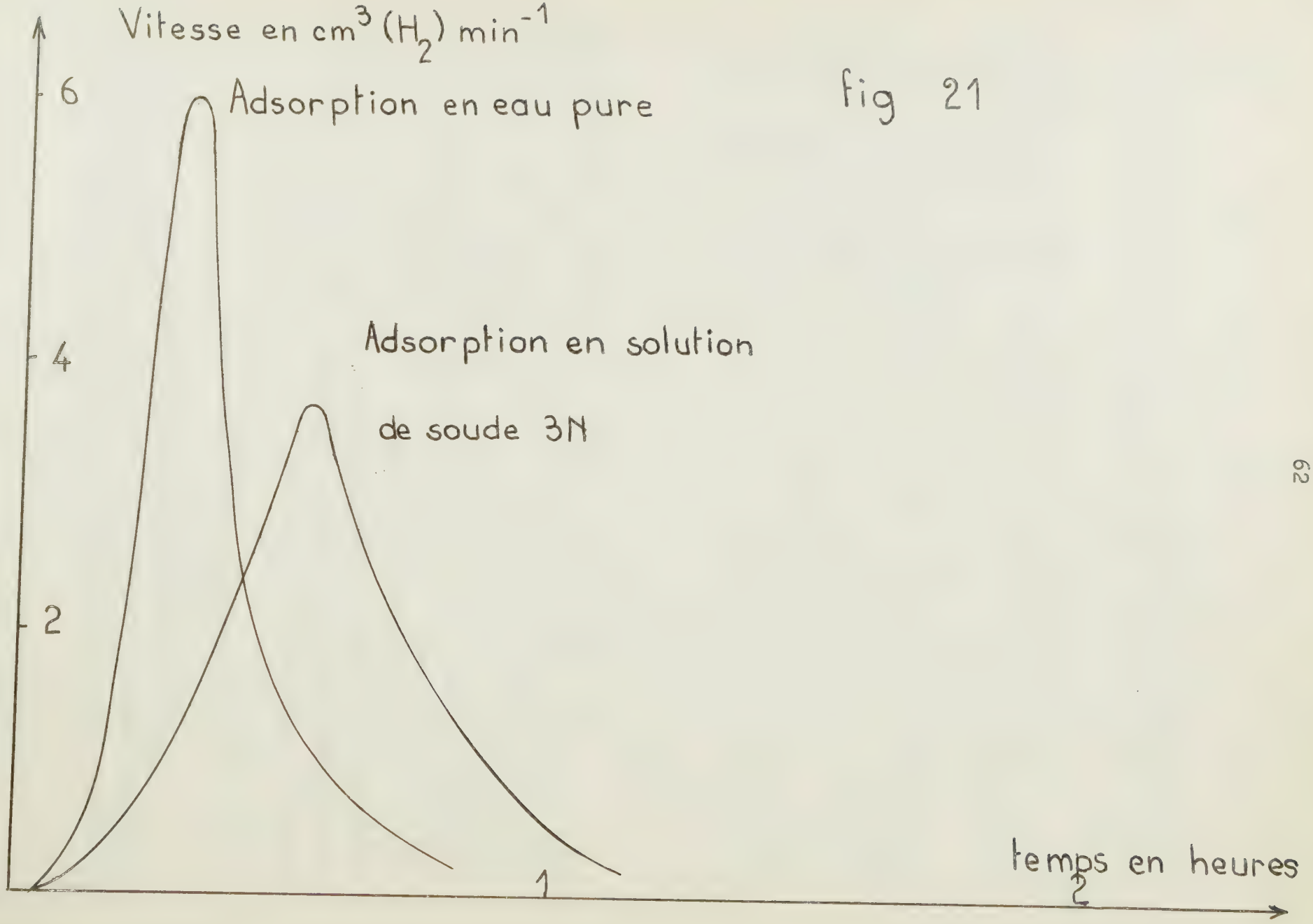

Vitesse en $cm^3 (H_2) min^{-1}$
6
4
2
Adsorption en eau pure
Adsorption en solution
de soude 3N
1
2
temps en heures

fig 21

50°C qu'à 25°C. La quantité d'hydrogène fixée est aussi légèrement plus importante. A 25°C, 1 g de nickel fixe 45 cm^3 d'hydrogène, à 50°C il en fixe 56 cm^3.

B - Adsorption en phase gazeuse

Nous avons procédé comme pour les mesures de surface. Le nickel, après traitement électrochimique est lavé jusqu'à neutralité puis est placé en suspension dans l'eau distillée dans la cellule de la figure 15.

Chaque échantillon est traité sous vide pendant 5 heures à une température différente (100° ou 200°C), puis est ramené à la température de l'adsorption.

L'adsorption d'hydrogène sur nickel sec est d'abord rapide puis est suivie d'une adsorption lente. Ceci n'est pas spécial au nickel RANEY. SELWOOD[48] écrit à propos d'une étude faite sur du nickel déposé sur support de silice : " Il est bien connu que l'hydrogène introduit sur le nickel à température ordinaire est chimisorbé presque instantanément et que ceci est suivi par une adsorption ultérieure (effet lent) sur une période de quelques heures ou de quelques jours ".

Comme pour les études en phase liquide, la mesure du volume d'hydrogène fixé est faite après 2 heures d'adsorption au voisinage de la pression atmosphérique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-joint et comparés aux mesures faites en milieu liquide.

Ces mesures mettent en évidence le rôle de la température mais surtout montrent l'importance de l'eau adsorbée dans l'adsorption de l'hydrogène.

L'eau adsorbée favorise t-elle le passage de l'hydrogène à l'état adsorbé comme semble l'indiquer les propriétés adsorbantes

Tableau XII

Volume d'hydrogène adsorbé (cm^3/g) / traitement des échantillons	Température d'adsorption			
	25°C	50°C	100°C	150°C
Ads.en phase liquide	45	56		
Ads.en phase gazeuse:				
a/sur Ni séché sous vide pendant 5 heures à 100°C	31	42	52	
b/sur Ni séché sous vide pendant 5 heures à 200°C	15	22	36	48

plus limitées pour des échantillons désorbés à 200°C que pour ceux traités à 100° seulement. Nous avons remarqué en effet, dans les études précédentes, que la fixation importante d'hydrogène (45 cm^3/g) ne déplace qu'une fraction de l'eau adsorbée. La surface mesurée après séchage sous vide à 100°C, passe en effet de 12 m^2 à 26 m^2.

CONCLUSION

L'étude du nickel RANEY nous a conduit d'abord à mettre au point une technique expérimentale permettant de déterminer avec précision et d'une façon reproductible l'activité de ce catalyseur. Cette méthode repose sur la mesure de la vitesse instantanée par voie ampérométrique d'une réaction d'hydrogénation sous pression constante d'hydrogène d'où l'on peut déduire l'ordre par rapport au substrat et la vitesse spécifique correspondante.

Au cours de l'étude de l'activité catalytique du nickel RANEY, celui-ci nous est apparu comme une véritable combinaison chimique nickel-hydrogène où l'hydrogène s'est en quelque sorte substitué à l'aluminium de l'alliage initial. Comme l'aluminium réalise avec le nickel un alliage dans lequel il joue probablement le rôle de donneur d'électrons vis-à-vis du nickel, l'hydrogène se comporte de même vis-à-vis du nickel. Sur cette combinaison solide de grande surface, de l'hydrogène moins fortement fixé en fait un catalyseur actif.

Nous avons montré la continuité des différentes formes d'hydrogène dans une série d'équilibres

$$H_{2(g)} \rightleftharpoons H_{2(ads.)} \rightleftharpoons 2\,H_{(ads.)} \rightleftharpoons 2\,H^{+}_{ads.\ (ou\ dissous)} + 2\,e^{-}$$

où les électrons, cédés par l'hydrogène, occupent les trous de la couche d du nickel.

En jouant sur ces équilibres il est possible d'accroître l'activité du catalyseur par élimination partielle d'électrons excédentaires de la phase métallique.

1 - L'activation chimique.

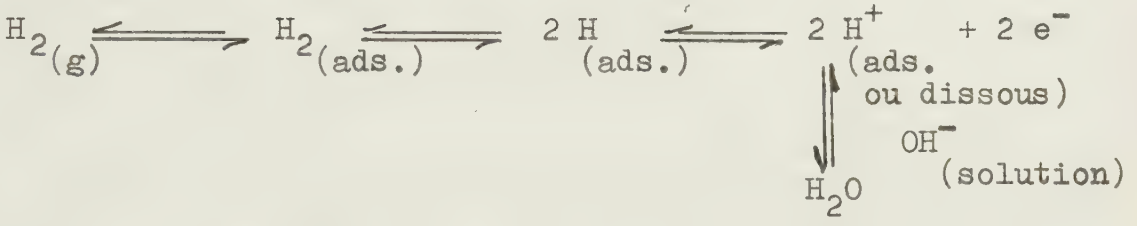
La consommation, par l'acétone, de l'hydrogène adsorbé, déplace les équilibres vers la gauche et crée des trous électroniques. Nous avons montré que si cette désorption avait lieu en milieu neutre, et non en milieu alcalin, l'activation est plus importante. Une concentration plus élevée en protons, dans la solution, a donc également favorisé le déplacement des équilibres vers la gauche.

2 - L'activation électrochimique a pour effet d'éliminer les électrons excédentaires par traitement anodique. Cette méthode déplace complètement la série d'équilibres vers la droite mais en éliminant les protons existant préalablement comme au fur et à mesure de leur formation. Elle permet la désorption complète du nickel RANEY et fournit en même temps des indications précises sur l'hydrogène total fixé par le nickel RANEY (entre 120 et 150 cm^3/g). Le nickel obtenu a perdu son caractère pyrophorique bien que l'on observe encore un échauffement au contact avec l'air.

Remis en présence d'hydrogène, il reprend rapidement de notables quantités d'hydrogène (40 à 60 cm^3/g) puis dans un test d'hydrogénation, il fait preuve d'une activité très supérieure à celle d'un catalyseur fraichement préparé et n'ayant pas subi de traitement anodique.

Les études de texture du nickel ont montré que la désorption électrochimique entraine une importante adsorption de molécules d'eau (environ 5 % en poids). Nous avons pu observer que la croissance de l'activité catalytique qui suit la fixation rapide d'hydrogène est consécutive à la désorption partielle de l'eau adsorbée (mesures de surface après séchage à 100°C) et à une adsorption lente d'hydrogène fixé de façon réversible (augmentation du volume d'hydrogène désorbé sous vide).

Si, comme nous l'avons vu précédemment, le milieu neutre ou acide favorise la désorption d'hydrogène par déplacement des équilibres vers la gauche, un milieu alcalin les déplace vers la droite



Ceci, d'une part permet une adsorption complémentaire d'hydrogène et d'autre part, en créant un excès de charges négatives, modifie son potentiel d'électrode (travaux d'AUBRY[23] et de KAGAN[37]). C'est dans ces deux observations que peut se trouver l'explication de l'action promotrice d'un pH légèrement alcalin sur l'activité du nickel RANEY.

Le traitement anodique du nickel RANEY que nous avons exposé ici, d'une part, en tant que procédé d'activation, doit apporter un nouvel intérêt à l'étude des mécanismes d'hydrogénation dans les multiples applications de ce catalyseur, et d'autre part, se révèle comme une utile source de renseignements pour son fonctionnement comme électrode de pile à combustible.

BIBLIOGRAPHIE

1 - M. RANEY U.S.PATENT 1.563.767(Dec. 1,1925)

2 - German PATENT 408 811 (Apr. 1928)

3 - British PATENT 282 112 (Dec. 1927)

4 - Russian PATENT 38 127 (1933)

5 - PAUL R. Bull.Soc.Chim.1940, 7, 296

6 - ALEXANDER W.O. et VAUGHAN N.B.,J.Inst.Metals,1937,61,247

7 - SCHWAB G.M. et ZORN H. Z.Phys.Chem. 1936, B 32, 169

8 - PAUL et HILLY Bull.Soc.Chim. 1936, 2330, 3

9 - LIEBER et MORRITZ F.E. Adv.in Catalysis 1953, 5, 417

10 - CSÜROS Z. et PETRO J. Acta Chim.Acad.Sci.Hungar 1958,17, 289

11 - ADKINS H.R. et COVERT L.W., J.Am.Chem.Soc.,1932,4116,54

12 - MOZINGO Org.Syntheses, 1941,21,15

13 - PAVLIC et ADKINS J.Am.Chem.Soc. 1946,68,1471

14 - ADKINS et BILLICA J.Am.Chem.Soc. 1948,70,695

15 - DUPONT et PIGANIOL Bull.Soc.Chim. 1939,6, 322

16 - KOKES R.J. et EMMETT P.H. J.Am.Chem.Soc. 1960,82,4497

17 - AUBRY J. Thèse Grenoble 1941

18 - FREIDLIN L.Kh.et ZIMINOVA N.I.,Doklady Akad.Nauk.1950,74,955

19 - BOUGAULT J. Bull.Soc.Chim.1938,5,1699

20 - KOKES R.J. et EMMETT P.H. J.Am.Chem.Soc.1959,81,5032

21 - FREIDLIN L.Kh. et RUDNEVA K.H.,Bull.Akad.Sci.U.S.S.R. Div.Chem. Sci.1954, 21, 417

22 - SWIETERING, Acte du 2^{e} Congrès International de Catalyse Paris 1960 1. 1245

23 - AUBRY J. Bull.Soc.Chim. 1937,4,1974

24 - MOREAU A. Thèse Nancy 1959

25 - VANDAËL Ind.Chim.Belge 1952,17,581

26 - CSUROS Z. et PETRO J. Acta Chim.Acad.Hungar.1959,19,221 et 379 20, 129

27 - SMITH G.B.L. et LIEBER E. J.Am.Chem.Soc.1941,63,1192

28 - KUBOMATSU T et WATANABE Sh. ,Science and Ind.(Japan) 1955, 29, 306

29 - KAGAN H., BONNEMAY M., MENARD J. et TRAMBOUZE Y. Bull.Soc.Chim.1961, 5, 931

30 - ALLEN M.J. Anal.Chem.1950, 22, 804

31 - LAMPHERE R.W. Anal.Chem.1951, 23, 258

32 - FARRINGTON P.S. et SAWYER D.T., J.An.Chem.Soc.1956,78,5536

33 - DUBOIS J.E. Z.Electrochem.1960, 64, 143

34 - WEHNER P. et HINDMAN J.C. J.Am.Chem.Soc.1950, 72, 3911

35 - BOURGAULT P.L. et CONWAY B.E., Electroanalytical Chemistry 1959, 1, 8

36 - SOKOLSKI D.B. Doklady Akad.Nauk.1954,94,493

37 - KAGAN H. Thèse Paris 1962

38 - Brevet déposé

39 - Brevet Allemand N° 1 213 191 (Dec.1957)

40 - PUDDINGTON, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.1944, 16, 592

41 - BRUNAUER,EMMETT et TELLER, J.Am.Chem.Soc.1938,60,309

42 - TEICHNER S.J. Thèse Lyon 1950

43 - CARTERET Y. Thèse Paris 1955

44 - SMITH H.A.,CHADWELL A.J. et KIRSLIS S.S. J.Phys.Chem. 1955,59,820

45 - FRANKLIN A.P. et CAMPBELL R.B., J.Phys.Chem. 1955,59,65

46 - SMITH H.A.,BEDOIT W.C. et FUZEK J.F. J.Am.Chem.Soc.1949, 71,3769

47 - WATT G.W.,ROPER W.F.et PARKER S.G. J.Am.Chem.Soc.1951, 73,5791

48 - SELWOOD P.W. , Revue de l'Institut Français du Pétrole(1960) Techniques nouvelles en catalyse hétérogène.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - PREPARATION DU NICKEL RANEY ET METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE SON ACTIVITE	
I - Préparation du catalyseur	7
II - Méthode expérimentale d'étude de l'activité du nickel RANEY	8
CHAPITRE II - ETUDE DE L'ACTIVITÉ DU NICKEL RANEY ROLE DU pH ET DE L'ACCEPTEUR D'HYDROGENE	
I - Mode opératoire	19
II - Variation de l'activité en fonction du temps et du pH	21
III - Influence de l'acétone sur l'activité...	27
IV - Interprétation	31
CHAPITRE III- ETUDE DE LA DESORPTION ANODIQUE ET DE SON INFLUENCE SUR L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE	
I - Mode opératoire	33
II - Etude de l'activité du nickel RANEY désorbé anodiquement et maintenu sous liquide	36
III - Activité du nickel RANEY désorbé anodiquement, séché et conservé à l'air.	38
IV - Conclusions	
CHAPITRE IV - ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES TEXTURALES DU NICKEL RANEY	43
A - Techniques Expérimentales	44

Page

B - Etude de l'évolution de la surface du nickel RANEY 47

C - Etude de quelques propriétés texturales reliées à l'activité catalytique..... 51

CHAPITRE V - ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'HYDROGENE.... 59

A - Adsorption d'hydrogène en milieu liquide 59

B - Adsorption en phase gazeuse 63

CONCLUSION 65

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DE LA RECOMBINAISON DES ATOMES D'HYDROGENE,
D'AZOTE ET D'OXYGENE SUR LES SURFACES .

Vu :
Les Membres du Jury ,

M. PRETTRE

CH. EYRAUD

S.J. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Pour le DOYEN :
L'Assesseur ,

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
LYON, le 20 Septembre 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université ,

P. LOUIS